



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

HC LIYF B

BOSTON
MEDICAL LIBRARY
8 THE FENWAY

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— I —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaissement moléculaire	ab. mol.
Acide	ac.
Densité à zéro	D ₀ .
Densité à 10°.	D ₁₀ .
Point d'ébullition	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb ₇₅₀ .
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble.	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression.	H.
Température.	T.
Pour cent	0/0.
Pour mille.	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. moléc
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-marie.	B.-M.
Gramme	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties.	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D, α_j .
Au-dessus de 100°.	> 100°.
Au-dessous de 100°.	< 100°.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMPRENANT

LES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, A. BÉHAL, G. BERTRAND, A. GAUTIER, M. HANRIOT, LINDET,
MAQUENNE.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, V. AUGER, E. BLAISE, BOUDOUARD, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT,
COPAU, A. CORVIST, M. DELACRE, A. DESGREZ,
J. DUPONT, FERNSACH, P. FREUNDLER, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU,
MARQUIS, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, SOMMELET, A. VALEUR,
VÈZES, WAHL, ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1907

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME I.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1907

BOSTON MEDICAL

APR 17 1922

LIBRARY

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	<i>C. R.</i>
Annales de Chimie et de Physique	<i>Ann. Chim. Phys.</i>
Journal de Pharmacie et de Chimie.	<i>Journ. de Ph. et de Ch.</i>
Bulletin de la Société française de minéralogie	<i>Bull. Soc. min.</i>
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>
Archives néerlandaises	<i>Arch. néerl.</i>
Bulletinul Societatii de Stiinta.	<i>Bull. Soc. sci.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.	<i>D. ch. G.</i>
Annalen der Chemie und Pharmacie.	<i>Lieb. Ann. Ch.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Mon. f. Ch.</i>
Journal für praktische Chemie	<i>Journ. f. prakt. Ch.</i>
Journal de la Société physico-chimique russe	<i>Journ. Soc. phys. chim. R.</i>
Zeitschrift für physiologische Chemie.	<i>Zeit. phys. Ch.</i>
Zeitschrift für physikalische Chemie.	<i>Zeit. physik. Ch.</i>
Zeitschrift für analytische Chemie.	<i>Zeit. anal. Ch.</i>
Zeitschrift für anorganische Chemie.	<i>Zeit. anorg. Ch.</i>
Annales de l'Institut Pasteur	<i>Ann. Instit. P.</i>
Archiv der Pharmazie	<i>Arch. d. Pharm.</i>
Dinglers polytechnisches Journal.	<i>Ding. J.</i>
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	<i>Z. f. Kr.</i>
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon-	
tologie.	<i>N. J. f. Min.</i>
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit-	
theilungen.	<i>Tsch. min. Mitt.</i>
Chemiker Zeitung	<i>Chem. Zeit.</i>
Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Zeit. f. angew. Chem.</i>
Chemische Industrie.	<i>Chem. Ind.</i>
Journal of chemical Society.	<i>Chem. Soc.</i>
The journal of the American chem. Society.	<i>Am. chem. Soc.</i>
Chemical News	<i>Chem. News.</i>
American chemical Journal.	<i>Am. chem. Journ.</i>
American Journal of science	<i>Am. J. of. sc.</i>
Society of chemical Industry.	<i>Soc. chem. Ind.</i>
Gazzetta chimica italiana.	<i>Gazz. chim. ital.</i>
Atti della reale Accademia dei Lincei	<i>Lincei.</i>
La riforma chimica	<i>Rif. chim.</i>

APR 1. 1922

M. E. C.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

BOSTON MEDICAL

APR 17 1909

★
EXTRAIT DES ~~PROCES-VERBAUX~~ ^{LIBRARY} DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 NOVEMBRE 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. ALLEAUME (Albert), chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 2, rue d'Assas, à Paris, présenté par MM. MOISSAN et CHABRIÉ.

Sont nommés membres non résidents :

M. CADET (Max), ingénieur chimiste à l'usine Rousselot, à Camp-Major (Bouches-du-Rhône), présenté par MM. CAVALIER et RIVALS ;

M. MARANNE (Isidore), pharmacien de 1^{re} classe, à Allanche (Cantal), présenté par MM. BÉHAL et MOUREU ;

M. GERNGROSS (Auguste), ingénieur chimiste, docteur ès sciences, 15, rue Ernest-Renan, à Saint-Ouen (Seine), présenté par MM. ROQUES et BÉHAL ;

M. DOS SANTOS (José Antonio), chimiste au Laboratoire d'hygiène, rue de Laravyal, à Porto (Portugal), présenté par MM. Angelo FONSECA et Charles LEPIERRE.

Est proposé pour être membre non résident :

M. BRINDEJONC (G.), à Pleurtuit (Ille-et-Vilaine), présenté par MM. CAVALIER et PERRIER.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Examen physique et chimique du lait, par M. Paul Adam ;

Manuel de manipulations d'électrochimie, par M. C. Marie.

M. le Président annonce à la Société la réception de la médaille accompagnant le grand prix accordé à la *Société chimique* à l'Exposition de Saint-Louis,

Et communique l'invitation, faite au bureau de la Société par M. le Président de la *Ligue française pour la défense des droits de l'homme et du citoyen*, à Rochefort, d'assister à l'inauguration du monument élevé à la mémoire d'Edouard Grimaux, qui aura lieu à Rochefort-sur-Mer, le 9 décembre 1906.

M. VERNEUIL, vice-président sortant de la *Société chimique*, retenu le vendredi soir au Conservatoire des Arts et Métiers, déclare décliner toute candidature à la présidence pour 1907.

M. DUBRISAY fait part des observations qu'il a faites à propos de la fabrication des allumettes.

On a constaté de tous temps que les allumettes à pâte chloratée donnaient lieu à des phénomènes d'explosion quand leur dessiccation avait été effectuée. M. Dubrisay attribue ce phénomène à une déshydratation trop profonde du bouton de l'allumette. Il est parvenu à sécher, sans inconvénients, des allumettes à des températures assez élevées en introduisant dans les pâtes de très faibles doses de certains sels et, en particulier, de sulfate ferreux.

MM. L.-J. SIMON et Ch. MANGUIN ont repris l'étude de l'action de la benzylidène- β -naphtylamine sur l'éther oxalacétique et ont confirmé les indications données provisoirement par MM. L.-J. Simon et A. Conduché (*Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 948 ; 1904). Ils ont soumis à la saponification par la potasse alcoolique l'éther phénylnaphtoquinoléinedicarbonique et son dérivé dihydrogéné (*loc. cit.*). Le premier leur a donné, selon les circonstances, le biacide ou l'éther acide correspondant ; le second est plus profondément modifié dans le traitement alcalin et conduit à un monoacide et à une base non oxygénée. Ces deux corps ont été identifiés par tous leurs caractères respectivement avec l'acide phénylnaphtoquino-

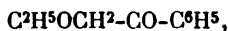
l'acide carbonique de Döbner et Kuntze et avec la quinoléine substituée qu'ils en ont dérivée.

En outre, les auteurs ont pu réussir à isoler, dans la répétition de la réaction de Döbner, un acide tétrahydrogéné résultant de la fixation d'hydrogène sur l'acide phénylnaphtoquinoléine carbonique et, en outre, à côté de cet acide, une substance alcaline qui n'est autre que la benzylnaphtylamine résultant de la fixation d'hydrogène sur la benzylidène-naphtylamine soumise à la réaction. On saisit ici, d'une manière précise, la destinée de l'hydrogène qui devient disponible dans la manière de voir habituelle relative aux synthèses dans la série quinoléine.

Il y a lieu de remarquer, en outre, que les recherches actuelles permettent d'isoler tous les termes intermédiaires qu'on est en droit d'attendre dans le passage des termes initiaux (éther oxalacétique et benzylidène-naphtylamine) à l'alcaloïde final, et aussi que ce dernier se trouve préparé à l'aide de réactions s'effectuant toutes à basse température.

M. SOMMELET expose les recherches effectuées par lui, en vue de la préparation synthétique des cétones $R-CO-CH^2OC^2H^5$, qui ont servi de point de départ à l'obtention des éthers-oxydes de la fonction primaire des α -glycols primaires-tertiaires $R^1R^2C^2COH-CH^2OC^2H^5$; on sait, d'après une communication précédente faite par M. Béhal et lui (*C. R.*, t. 138, p. 89; 1904), que ces alcools tertiaires se transforment aisément en homologues dialcoylés dissymétriques de l'acétaldéhyde $R^1R^2C^2CH-CHO$.

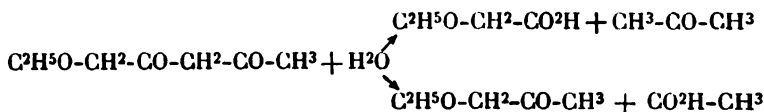
Il a d'abord cherché à produire l'éthoxyacétophénone



par la réaction de Friedel-Crafts, mais, dans les diverses expériences effectuées, il n'a pu isoler que du diphenylméthane; sa présence s'explique par la décomposition du chlorure d'éthoxyacétyle employé, avec production de formaldéhyde qui réagit pour son propre compte.

Cette recherche n'ayant pas donné le résultat attendu, M. Sommelet a préparé, par la réaction de Claisen, l'éthoxyacétylacétone $C^2H^5OCH^2-CO-CH^2-CO-CH^3$. Le corps ainsi obtenu est parfaitement stable dans les conditions ordinaires, donne un dérivé sodé, un dérivé cuprique; le dérivé sodé a permis de préparer les homologues méthylé et éthylé. Mais, comme la constitution dissy-

métrique de cette dicétone le fait prévoir, le dédoublement hydrolytique conduit aux quatre termes théoriquement possibles :



mais, dans tous les essais effectués, le dédoublement prédominant s'est produit dans le sens qui ramenait la β -dicétone à ses générateurs.

Après ce nouvel échec, M. Sommelet a utilisé la réaction de Blaise, c'est-à-dire l'action des dérivés organomagnésiens sur l'éthoxyacétonitrile : c'est ainsi qu'ont été produites les diverses éthoxycétones décrites dans la communication ci-dessus mentionnée. Mais la préparation de l'éthoxyacétonitrile par déshydratation de l'amide étant peu avantageuse pour l'obtention d'une quantité notable de matière première, il a cherché pour ce composé un procédé direct de synthèse : dans ce but, il a fait réagir sur les cyanures de mercure et d'argent l'éther-oxyde méthyléthylique chloré $\text{ClCH}^2\text{-OR}$. Le cyanure d'argent, en particulier, a permis d'obtenir l'éthoxyacétonitrile avec un rendement moyen de 70 0/0 de la valeur théorique.

Ces recherches sont poursuivies.

MM. LESPIEAU et G. DUPONT, par l'action de l'oxyde de méthyle monochloré sur le bromacétyleure de magnésium, ont obtenu un liquide bouillant à 64° sous 14 mm. et qui, d'après son analyse et sa cryoscopie, doit être la diméthylène du glycol acétylénique $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$.

SÉANCE DU VENDREDI 14 DÉCEMBRE 1906.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résident :

M. BRINDEJONC (G.), à Pleurtuit (Ille-et-Vilaine).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. PRUNIER (Gorges), 6, avenue Victoria, présenté par MM. PORTES et BÉHAL ;

M. HAUTDIDIER, pharmacien, 37, rue Galilée, présenté par MM. MANSON et VILLANOVA ;

M. FIORE (André), 139, boulevard Sadi-Carnot, chimiste aux établissements Poulenc frères, 6, à Ivry-Port (Seine), présenté par MM. TIFFENEAU et FOURNEAU.

Est présenté comme membre non résident :

M. BLANC (Gian Alberto), docteur ès sciences, Institut physique de l'Université, via Panisperma, à Rome, présenté par MM. A. GAUTIER et TRILLAT.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Pharmacie française (novembre) ;

A catalogue of the alchemical, chemical and pharmaceutical books in the collection of the late James Young of Helly and Duris F. R. S., par John FERGUSON ;

Sitzungsberichte der physikalisch medizinischen Societat in Erlangen, par Oskar SCHULZ.

M. BRETEAU fait hommage d'un livre intitulé : *Guide pratique des falsifications et altérations des substances alimentaires*, publié chez J. B. Baillièrre et fils.

M. Georges PRUNIER a déposé un pli cacheté à la date du 5 décembre 1906.

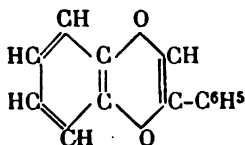
M. BERTHAUD, 7 bis, boulevard Rochechouart, a déposé un pli cacheté à la date du 10 décembre 1906.

M. LAZENNEC a préparé l'*orthoxy-phénoxy-acétophénone* :

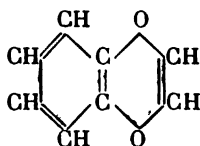
$$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array}$$
 en faisant agir la bromacétophénone sur la pyrocatechine monosodée. Le produit fond à 111°.

Il a obtenu quelques dérivés de ce corps : l'*oxime* fond à 109° ; l'*hydrazone* fond à 91° ; la *semicarbazone* fond à 145° ; l'*éther benzoïque* fond à 136-137° ; l'*éther méthylique* fond à 101° ; l'*éther éthylique* fond à 81°. L'action de l'acide azotique donne un dérivé dinitré $\text{C}^6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{array}{l} \text{O-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array}$ fondant à 168°.

L'*orthoxyphénoxyacétophénone* se déshydrate sous l'action de la chaleur en donnant la *phényléthène-pyrocatechine*



qui est un dérivé de l'éthène-pyrocatéchine



que M. Moureu a obtenue, il y a quelques années.

La *phényléthène-pyrocatéchine* fond à 73°; elle fixe 2 atomes de brome.

L'auteur a établi la constitution de la *phényléthène-pyrocatéchine* par ce fait que le bibromure de *phényléthène-pyrocatéchine*, traité par l'eau, se dédouble en pyrocatéchine, acide bromhydrique et phénylglyoxal.

M. BERGER indique la méthode suivante pour oxyder le soufre. Le produit est mis dans l'acide nitrique concentré et additionné à froid d'une petite quantité de bromure de potassium. L'attaque est rapide à froid. On évapore en présence d'acide chlorhydrique et on reprend par l'eau.

MM. Gabriel BERTRAND et JAVILLIER décrivent une méthode, basée sur la production du zincate de calcium, qui permet de séparer, d'une manière pour ainsi dire quantitative, le zinc de solutions très diluées, ne contenant pas plus, par exemple, d'un cinq millionième de métal. Cette méthode consiste à traiter la solution par un excès de chaux et d'ammoniaque, à filtrer, puis à faire bouillir pour chasser l'ammoniaque. Le zincate de calcium se précipite avec un peu de carbonate; on le recueille sur un filtre et, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, on sépare la chaux par l'oxalate en milieu fortement ammoniacal. Le zinc restant dans la liqueur est transformé en sulfate et titré.

M. MOUREU, au nom de M. BRACHIN, empêché, expose un travail que ce chimiste a fait, relativement à la condensation des aldéhydes acétyléniques et des acétones acétyléniques, avec les composés organo-halogéno-magnésiens.

M. Brachin a obtenu ainsi, avec les aldéhydes acétyléniques $R-C\equiv C-CHO$, des alcools secondaires $R-C\equiv C-CHOH-R'$, et, avec les acétones acétyléniques $R-C\equiv C-CO-R'$, les alcools ter-

tiaires $R-C\equiv C-COH-R'$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad R''$, qui se déshydratent à la distillation, en

donnant les carbures à la fois éthyléniques et acétyléniques.

MM. MOUREU et BIGNARD ont soumis au fractionnement, par le charbon refroidi à la température de l'air liquide (Dewar) ou à -100° (Ramsay), les gaz rares des sources thermales. Ils ont reconnu ainsi la présence générale du néon, en même temps que celle de l'argon et de l'hélium.

Les proportions d'hélium sont très fortes dans quelques sources. A Bourbon-Lancy, on trouve 1,8 et 1,75 0/0 ; à Maizières (Côte-d'Or), 5,35 0/0 (en volume). Il s'agit du gaz brut tel qu'il se dégage au griffon.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N^o 1. — Essais sur la préparation du cuivre pur ; par M. Émile VIGOUROUX.

Dans le cours de nos recherches sur le siliciure de cuivre, ayant eu à effectuer un certain nombre de préparations de ce corps, nous nous sommes attaché à n'utiliser qu'un métal aussi pur que possible. A cet effet, notre choix s'est d'abord porté sur le cuivre électrolytique fourni par le commerce, puis nous avons préféré le préparer nous-même, mais la production de ce dernier, en proportion notable, dans notre laboratoire, exigeant un outillage spécial, nous avons imaginé le procédé suivant, qui nous a permis d'obtenir assez rapidement ce corps à l'état de pureté et en quantité suffisamment grande.

Le principe consiste à réduire le chlorure cuivreux à l'aide de l'aluminium métallique, et cela en opérant par voie humide. Le chlorure cuivreux offrant les meilleures garanties de pureté, il est évident que le métal qui s'y trouve ne peut être que parfaitement pur. Le chlorure cuivreux est préparé par le procédé ordinaire : acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique et cuivre en excès.

Ces matières premières sont d'abord vérifiées. Un fragment de quelques grammes de notre aluminium commercial se dissout dans l'acide chlorhydrique sans abandonner de résidu ; sa solution, après peroxydation par l'acide azotique, prend bien une teinte rouge lorsqu'on le soumet à l'épreuve du sulfocyanure, mais

le ferrocyanure ne lui imprime qu'une très légère coloration bleue. Le cuivre commercial que nous utilisons est sous forme de tournure ; nous écartons, à l'aide d'une pince, les quelques impuretés solides qui le souillent, puis nous en dissolvons 1 gr. dans l'acide azotique. La liqueur bleue obtenue est suffisamment limpide et ne présente qu'un résidu blanc peu appréciable. Après élimination du cuivre et peroxydation du liquide restant, nous y provoquons un léger précipité rouille lorsque nous le traitons par l'ammoniaque. Enfin, l'acide chlorhydrique, de même que l'acide azotique, décèle la présence d'un peu de fer.

La tournure de cuivre emplit des vases coniques à précipitation, mesurant de 20 à 25 cm. de haut sur environ 12 cm. de diamètre inférieur. On la noie aux deux tiers dans l'acide chlorhydrique et l'on chauffe le récipient doucement sur un bain de sable. Pour réaliser rapidement une solution concentrée de chlorure cuivreux, il est bon d'arroser fréquemment la tournure de quelques gouttes d'acide azotique, de manière que l'attaque présente toujours une certaine vivacité. On obtient ainsi, en peu de temps, une liqueur épaisse, franchement noire, susceptible de se prendre en masse cristalline par refroidissement ; mais cette masse peut être dissoute aisément, même à froid, par agitation et addition de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Cette liqueur noire est filtrée rapidement, à l'abri de l'air, au-dessus d'un flacon à large goulot, renfermant une proportion d'eau bouillie très grande par rapport au volume de la solution de chlorure cuivreux. Le filtre retient la tournure de cuivre en excès et quelques impuretés solides. Si la liqueur chlorhydrique à filtrer est chaude ou si l'eau bouillie qui doit la recevoir n'est pas froide, la précipitation du chlorure cuivreux n'a pas lieu sur-le-champ ; elle se fait lentement au fur et à mesure du refroidissement. On peut continuer à verser la liqueur noire dans l'eau bouillie tant que cette dernière ne prend pas une teinte foncée qui serait un indice de la présence d'un excès de chlorure cuivreux chlorhydrique.

La précipitation effectuée, le chlorure cuivreux, assez lourd, tombe rapidement au fond du flacon. Le liquide surnageant est incolore, si l'on a employé de l'eau bouillie ; il est légèrement vert, si l'on a utilisé de l'eau non privée d'air. On laisse reposer une heure environ, on décante rapidement une première fois, puis on ajoute, pour la deuxième fois, une égale quantité d'eau distillée : la préparation présente, dès lors, les conditions favorables à la précipitation de son cuivre par l'aluminium.

Il est, dès ce moment, sans grand inconvénient, de laisser le sel cuivreux se perchlorurer aux dépens de l'oxygène dissous dans l'eau et du peu d'acide qui reste, des expériences préliminaires ayant montré que l'aluminium précipitait aussi bien le chlorure cuivrique que le chlorure cuivreux.

On introduit donc, dans le flacon à large goulot, l'aluminium en gros fragments et en nombre aussi grand que possible, de façon que la précipitation soit rapide et, dans ce même but, on agite fréquemment le récipient. Pour 500 gr. de tournure attaquée, le dépôt complet du métal s'est effectué en moins de 24 heures. La fin de l'opération est marquée par ce fait que le cuivre tombe rapidement au fond lorsqu'on secoue le flacon et que la liqueur surnageante présente une limpidité parfaite. Les fragments résiduels d'aluminium sont enlevés à l'aide d'une pince en bois et le cuivre est lavé à grande eau, par décantation.

Pour éliminer les traces d'aluminium ou de tout autre corps qui pourrait le souiller, on le traite par l'acide chlorhydrique commercial pur, à l'abri de l'air, et l'on chauffe au bain de sable jusqu'à ébullition prolongée. Le précipité est ensuite lavé de nouveau à l'eau distillée, jusqu'à réaction franchement neutre, puis à l'alcool. On obtient ainsi un métal d'aspect rougeâtre qu'on sèche et qu'on désoxyde complètement en le chauffant légèrement dans une nacelle en porcelaine introduite à l'intérieur d'un tube en verre parcouru par un courant d'hydrogène. Après refroidissement dans ce gaz, le cuivre se présente sous l'aspect d'une poudre brillante, d'un beau rouge saumon. Il ne reste qu'à le conserver dans un flacon bouché à l'émeri, où il ne s'altère pas, à condition que les lavages aient entraîné les plus faibles traces d'acide chlorhydrique.

Un prélèvement de ce cuivre, au sortir de l'hydrogène, a été attaqué par l'acide azotique et l'azotate de cuivre formé a été évaporé en présence de l'acide sulfurique, ce qui l'a transformé en sulfate, que l'on a soumis à l'analyse électrolytique. A quelques centièmes 0/0 près, le poids du cuivre prélevé a été retrouvé et, dans les eaux résiduelles, on n'a rencontré ni corps précipitable par l'hydrogène sulfuré, ni fer, ni aluminium, ni d'autre métal. Ce cuivre se présentait donc dans les conditions d'une complète pureté.

Remarques. — I. Les eaux de lavage du chlorure cuivreux précipité, entraînent souvent du cuivre en quantité très appréciable; il en est de même de l'acide chlorhydrique servant à laver le cuivre déposé. Il y a intérêt à traiter ces eaux par l'aluminium,

malgré la présence et du fer et d'une grande quantité d'acide chlorhydrique libre qui doit consommer inutilement de l'aluminium. La précipitation du cuivre est d'ailleurs immédiate, ce qui permet de supposer que ce n'est pas l'acide chlorhydrique qui, le premier, agit sur l'aluminium ou que cette réaction a lieu concurremment avec l'attaque du métal réducteur par le chlorure cuivreux.

II. *Par le chlorure cuivreux et le fer* on a, de même, obtenu du cuivre pur. — Nous avons fait usage de clous se dissolvant dans l'acide chlorhydrique sans résidu. Ces clous, décapés ou non, précipitent également bien le cuivre du chlorure cuivreux; mais la réaction, complète vis-à-vis de ce dernier sel, ne l'est qu'imparfaitement vis-à-vis de ses produits d'oxydation. Aussi est-il nécessaire de ne laver qu'en présence d'eau bouillie. Après avoir retiré les fragments de fer non attaqué, on en élimine les dernières particules par une ébullition du cuivre dans l'acide chlorhydrique étendu, comme précédemment. On ne trouve pas trace de fer dans ce cuivre précipité.

III. *Par le sulfate de cuivre et l'aluminium*, du cuivre est mis en liberté. — Un échantillon d'environ 4 à 5 gr. de ce sulfate ne se dissolvait pas entièrement dans l'eau chaude : elle abandonnait un résidu insoluble assez appréciable; la solution filtrée contenait un peu de fer (décelable par l'ammoniaque). Du cuivre se précipite pour tous les degrés de concentration de la solution de sulfate, mais cette action est lente, surtout pour les solutions concentrées. En essayant de l'activer par échauffement de la liqueur, on n'obtient pas de bien meilleurs résultats. La fin de la réaction est indiquée par la décoloration complète de la liqueur; or, des solutions étendues sont restées plusieurs jours sans se décolorer. Ce procédé semble le moins rapide de tous ceux qui ont été essayés.

En résumé, c'est par l'action de l'aluminium sur le chlorure cuivreux que nous avons obtenu les meilleurs résultats dans la préparation du cuivre pur.

N° 2. — Sur la réduction des oxydes par l'aluminium; variante à la préparation du chrome; par M. Em. VIGOUROUX.

A la suite des travaux de M. H. Moissan, sur la réduction de l'anhydride borique par le magnésium, nous avons entrepris au-

trefois des recherches touchant la décomposition de la silice, soit par le magnésium, soit par l'aluminium.

L'action des poudres de silice et de magnésium avait été successivement étudiée par Phipson, Parkinson, Gattermann, qui constataient la production de très fortes explosions, puis par Winckler qui, même en ne chauffant que 2 décigr. de leur mélange, constatait que des gerbes de feu s'échappaient brusquement de ses tubes et les brisaient. Dès 1895, nous avons publié : 1° que ces explosions étaient dues à l'humidité qui imprégnait les poudres ; en les desséchant, nous avons pu facilement engager, dans une même réaction, plusieurs centaines de grammes des mêmes mélanges ; 2° qu'il était inutile de porter la totalité de ces mélanges dans des foyers fortement chauffés, que la simple approche d'une allumette enflammée, susceptible de faire brûler quelques grains de magnésium, suffisait pour amorcer la réaction qui se propageait ensuite spontanément dans toute la masse ; 3° que la chaleur correspondante était capable de fondre l'élément mis en liberté. Actuellement, l'industrie fabrique aisément des métaux fondus en réduisant leurs oxydes respectifs par l'aluminium.

Pour l'exécution de certaines préparations de laboratoires, visant surtout la production de corps chimiquement purs, nous avons parfois éprouvé des difficultés dans la réalisation de fusions complètes, la déperdition de chaleur étant proportionnellement plus grande pour de petites masses mises en réaction, d'une part, et, d'autre part, l'apport d'éléments étrangers, soit par les matières premières soit par les parois des récipients, devant être nul, le métal n'est pas si souillé de toutes ces impuretés qui contribuent à amener, pour les métaux industriels, un abaissement notable de leur point de fusion. C'est ainsi que, si le chrome aluminothermique industriel offre le précieux avantage de ne pas contenir du carbone, il présente, en revanche, deux grands inconvénients : celui de ne pouvoir être fabriqué qu'en grandes masses et de se présenter dans des conditions telles qu'il s'éloigne de l'état de pureté. Avec de nombreux expérimentateurs, nous pouvons dire que de relativement fortes proportions d'impuretés n'y sont pas rares, impuretés telles que silicium, aluminium, fer, scorie, etc., ce qui n'a rien d'étonnant, si l'on considère que les masses de matières premières à mettre en œuvre sont en quantité tellement grande qu'il est bien difficile de les préparer dans un parfait état de pureté.

Dans le cours de nos recherches, nous n'avons utilisé que des matières premières de très grande pureté, préparées par nous, comme

dans le cas des oxydes de chrome dont nous parlons plus bas, et nous avons remarqué que, *toutes choses égales d'ailleurs, l'oxyde du métal à obtenir doit présenter un degré d'oxydation d'autant plus élevé, que la quantité de chaleur nécessaire à la fusion est plus grande.* En effet, le poids d'aluminium à brûler devant augmenter en raison de l'infusibilité du métal, c'est-à-dire de la quantité de chaleur à produire pour le fondre, le poids d'oxygène que doit apporter l'oxyde doit également augmenter en raison de ce même poids d'aluminium à brûler ; d'autre part, *un oxyde est d'autant plus facilement réductible, par un même agent, que son degré d'oxydation est plus élevé* (c'est ainsi que Fe_2O_3 est plus facile à réduire que FeO , ce que les sidérurgistes n'ignorent pas). Pour ces raisons, nous avons pensé qu'il pourrait être possible de réaliser des préparations de chrome pur, en quantités faibles, dans les laboratoires, en incorporant au sesquioxyde pur Cr_2O_3 , une certaine quantité d'anhydride CrO_3 .

Notre sesquioxyde de chrome est obtenu en partant du bichromate de potassium cristallisé ; nous le transformons en chlorure de chrome et de potassium, par le procédé classique, puis nous en précipitons le sesquioxyde au moyen de l'ammoniaque ; nous le calcinons. Quant à l'anhydride, pour sa préparation, nous utilisons le procédé qui consiste à traiter le chromate de baryum par l'ac. azotique ; puis, nous desséchons fortement cet anhydride. Au moment de réaliser une expérience, l'anhydride est broyé dans un mortier en présence du sesquioxyde ; après addition de l'aluminium en poudre, le mélange y est rendu homogène, puis versé dans un creuset à parois de magnésie aussi pure que possible. L'amorce est constituée par un mélange très fin d'anhydride chromique et d'aluminium.

1^{re} essai. — Nous prenons : sesquioxyde, 600 gr. ; anhydride, 60 gr. ; aluminium, 210 gr. La réaction s'effectue sans projection, mais elle est lente (2 minutes environ) ; cependant, la fusion s'est produite. Après refroidissement, on trouve des nodules de métal disséminés dans la scorie ; ils n'ont pu atteindre le fond du creuset.

2^e essai. — La proportion d'anhydride est augmentée (20 0/0, par rapport au sesquioxyde, au lieu de 10 0/0) et partant celle de l'aluminium. Nous mélangeons : sesquioxyde, 600 gr. ; anhydride, 120 gr. ; aluminium, 270 gr. La réaction s'effectue avec plus de vivacité que la précédente ; sa durée est plus faible, une minute à peine. Le culot est parfaitement fondu et complètement séparé

d'avec la scorie ; son poids est de 350 gr. ; il présente les propriétés générales reconnues au chrome pur.

Analyse du chrome. — Un fragment de notre métal est dissous dans l'acide chlorhydrique et la liqueur limpide est évaporée à sec de façon à insolubiliser la silice. Le résidu est ensuite additionné d'acide azotique et évaporé à plusieurs reprises, dans le but de chasser complètement le chlore combiné. Après cela, on ajoute encore de l'acide azotique et l'on projette du chlorate de potassium, afin d'oxyder complètement le chrome et de le faire passer à l'état d'acide chromique. On filtre et l'on obtient la silice provenant du silicium susceptible d'être allié au chrome, ainsi que quelques autres matières insolubles pouvant provenir de la scorie. La solution est alors traitée par l'ammoniaque en excès, qui forme du chromate d'ammoniaque et précipite le fer et l'aluminium. La liqueur filtrée ne contient plus que le chrome que l'on précipite à l'état de chromate mercurieux. Le résidu de silice et de matières insolubles, après calcination et pesée, est traité par l'acide fluorhydrique et évaporé à sec. Une nouvelle pesée donne les matières autres que la silice ; elles étaient en quantité négligeable. Nous trouvons :

	I.	II.
Chrome.....	98,40	98,54
Silicium.....	0,40	0,36
Aluminium-fer.....	0,74	0,85
	99,54	99,75

Le précipité obtenu par l'ammoniaque a été calculé comme alumine.

En utilisant un sesquioxyde de chrome, privé de toute trace de fer, et une brasque de magnésie, préparée par calcination de l'azotate pur, il serait vraisemblablement possible d'élever la teneur en chrome. C'est ce que nous réalisons, quoi qu'il en soit, nous n'avons pas trouvé de chrome présentant un aussi grand degré de pureté et il nous a été possible de l'utiliser pour nos premières recherches sur les ferrochromes, et d'étudier son action sur le chlorure de silicium.

N° 3. — Sur le dosage volumétrique du zinc ; par M. J.-A. MULLER

M. Pouget a indiqué une méthode élégante pour doser volumétriquement le zinc (1), cette méthode consiste à précipiter ce métal,

(1) C. R., t. 129, p. 45 ; 1899.

— en liqueur presque neutre et en présence d'un excès d'acétate de soude, — à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré, puis, après élimination de l'excès de ce dernier par une ébullition assez prolongée du mélange, à ajouter un excès connu de liqueur d'iode et à revenir avec la liqueur d'hyposulfite.

En présence d'une quantité notable de zinc, un peu de sulfure de ce métal peut être englobé, ainsi que je l'ai constaté, dans le précipité de soufre qui se forme en présence de l'iode, et l'action de ce dernier, sur ce sulfure ainsi protégé, devient nécessairement très lente. Afin d'éviter cet inconvénient, je dissous le sulfure dans un excès d'acide chlorhydrique, en présence d'une quantité d'eau suffisante pour permettre de doser exactement l'hydrogène sulfuré formé.

Voici comment il convient d'opérer.

Après avoir neutralisé la solution zincique par l'ammoniaque, si c'est nécessaire, on y ajoute un excès d'acétate de soude, puis on acidule *très légèrement* le mélange par l'acide acétique et on la sature d'hydrogène sulfuré. La réaction se fait dans un vase à filtration dans le vide d'environ un litre. Pour éliminer le gaz dissous, on adapte alors au vase, à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, un tube très effilé, plongeant dans le liquide et communiquant avec un appareil à acide carbonique, puis on fait le vide avec une trompe à eau, tout en chauffant progressivement le vase vers 50°, au bain-marie. Avec une vitesse de passage de l'anhydride carbonique d'un peu moins de 2 bulles par seconde, — vitesse mesurée au flacon laveur de l'appareil à CO_2 , — l'hydrogène sulfuré est ainsi complètement éliminé au bout d'une demi-heure. Enfin la petite quantité de sulthydrate de sodium, qui se forme par action de H_2S sur l'acétate de soude (1), est également complètement décomposée, sans qu'il se produise du reste aucun composé réducteur du soufre comme je m'en suis assuré. Le mélange ainsi traité est ensuite additionné, si c'est nécessaire, d'eau bouillie, puis on dissout le sulfure de zinc dans un excès d'acide chlorhydrique, ajouté à l'aide d'une pipette, et, immédiatement après, on ajoute, également à l'aide d'une pipette, un excès de liqueur d'iode, sans agiter le vase. On bouche alors ce dernier et on l'agite vivement pendant quelques minutes, puis on détermine l'excès d'iode comme d'habitude.

Afin de vérifier la méthode de M. Pouget, ainsi modifiée, j'ai préparé une solution chlorhydrique d'oxyde de zinc pur, obtenu par calcination du lactate de zinc pur; après addition d'ammonia-

(1) M. G. CHESNEAU, *C. R.*, t. 138, p. 969; 1904.

que jusqu'à commencement de précipitation, puis d'acide acétique pour redissoudre la précipité formé, on a prélevé des parties aliquotes de cette solution qui ont été traitées, comme on vient de le dire, après addition d'une solution contenant environ 2^{gr}/4 d'acétate de soude cristallisé. Dans tous les cas, les titrages d'iode ont été faits en présence d'une quantité d'eau suffisante pour que la concentration en H²S fut moindre que 0,03 0/0. Voici les résultats obtenus :

ZnO mis.	ZnO trouvé.
^{gr} 0,1027	^{gr} 0,1031
0,0513	0,0511
0,0257	0,0255
0,0172	0,0175
0,0085	0,0087

Si l'on veut appliquer la méthode dont on vient de parler au dosage du zinc dans ses minerais, il convient d'opérer ainsi qu'il suit.

Un poids de minerai, finement pulvérisé, ne contenant pas notablement plus de 0^{gr},1 de zinc, est délayé dans un peu d'eau, puis traité, dans une capsule couverte, par 3 à 4 cc. d'acide azotique à 40° B.; on chauffe à l'éluve et quand la réaction est achevée, on évapore à sec après avoir découvert la capsule (au besoin on ajoute un peu d'acide fumant et évapore de nouveau); on reprend par l'eau chaude, décante sur un petit filtre, lave un peu le résidu qu'on traite ensuite par 5 cc. d'acide chlorhydrique fumant et chauffe légèrement, après avoir couvert la capsule, jusqu'à dissolution complète de tout ce qui peut se dissoudre; on étend d'eau, lave, ajoute encore, dans la capsule, environ 1^{cc},5 HCl ainsi que les cendres du petit filtre précédent, puis on complète, avec de l'eau, à 100 cc. qu'on chauffe vers 50° et sature de H²S. Après 18 h., on filtre, lave le précipité, d'abord par décantation, puis sur le filtre, avec de l'acide chlorhydrique à 2,2 0/0 contenant H²S et chauffé vers 50°. Du liquide, on expulse H²S par ébullition, puis on ajoute, après refroidissement, 1^{cc},2 d'eau oxygénée pure, à 30 0/0, et un excès d'ammoniaque; on agite et l'on filtre, s'il s'est produit un précipité. Si ce dernier est notable, il faut le redissoudre, sur le filtre, dans le moins possible d'acide chlorhydrique concentré, laver le filtre avec un peu d'eau et reprécipiter Fe + Mn par un peu d'eau oxygénée et d'ammoniaque; au besoin, cette dernière opération est reprise. On fait ensuite bouillir les liquides ammoniacaux pour en chasser l'excès d'ammoniaque et détruire l'eau oxygénée restante; au besoin on refiltre s'il s'est formé un préci-

pité d'alumine. Après refroidissement, on ajoute de l'acétate de soude au liquide filtré, acidule très légèrement par l'acide acétique et achève, pour doser le zinc, comme il a été dit.

Avec un mélange contenant environ $0^{\text{gr}},02\text{Fe}^2\text{O}^3$, $0^{\text{gr}},01\text{Mn}^2\text{O}^4$, $0^{\text{gr}},03\text{PbS}$, $0^{\text{gr}},01\text{Cu}^2\text{S}$, $0^{\text{gr}},01\text{Sb}^2\text{S}^3$, $0^{\text{gr}},01\text{As}^2\text{S}^3$, $0^{\text{gr}},02\text{CdO}$, $0^{\text{gr}},05\text{CaCO}^3$, $0^{\text{gr}},05\text{MgO}$ et, exactement, $0^{\text{gr}},0998\text{ZnO}$, on en a ainsi trouvé — en reprenant deux fois la précipitation par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, — $0^{\text{gr}},0999$.

N° 4. — Sur la purification du silicium cristallisé et sur les conséquences de la présence d'impuretés dans la préparation du siliciure de cuivre; par M. Em. VIGOUROUX.

Dans une communication antérieure (voir ci-dessus), nous avons fait connaître le procédé que nous avons imaginé pour obtenir facilement du cuivre chimiquement pur, métal qui devait être utilisé dans notre étude sur les siliciures de cuivre de synthèse; nous donnerons aujourd'hui notre mode de purification du silicium cristallisé également mis en œuvre dans cette même étude.

Depuis longtemps, nous nous sommes demandé si le silicium cristallisé, préparé par les procédés ordinaires constituait un élément réellement pur. Ce corps, tel qu'on l'utilise dans les laboratoires, provient ordinairement de culots obtenus en faisant réagir l'aluminium en excès sur le fluorure double de silicium et de potassium, dans des creusets en terre. On se contente généralement d'épuiser le culot d'aluminium silicifère par l'acide chlorhydrique étendu qui, tout en dissolvant ce dernier métal, abandonne le silicium à l'état cristallisé. On soumet parfois ce dernier à un simple lavage à l'acide fluorhydrique étendu dans le but d'entraîner le peu de silice, qui pourrait provenir d'une surface mal nettoyée et l'on obtient ainsi de très beaux cristaux, bien brillants, absolument exempts de matière scoriacée, que l'on considère souvent comme étant du silicium pur. Des échantillons d'un corps ainsi préparé sont rebelles à l'action de la plupart des liquides acides, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide azotique et même l'eau régale.

Toutefois, si l'on fait choix d'un tel produit pour la préparation de certains composés, du siliciure de cuivre en particulier, on ne tarde pas à s'apercevoir de la présence d'une impureté constante dans ce composé binaire, impureté qui n'est autre chose que du fer.

Pour nous en rendre compte, nous avons repris l'étude d'un lin-

got de siliciure de cuivre de synthèse, renfermant 14 à 15 0/0 de silicium total et que cette impureté métallique nous avait amené à rejeter. On l'avait dépouillé de son métalloïde libre, par ébullition dans une solution de soude à 50/0, et on l'avait successivement lavé à l'eau fluorhydrique, à l'eau distillée, à l'alcool, à l'éther, puis séché dans le vide. Soit A ce siliciure de cuivre qui se dissolvait facilement dans l'acide azotique étendu en abandonnant un petit résidu métallique, cristallin, brillant, résidu insoluble dans l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique, mais disparaissant facilement dans l'acide fluorhydrique et dans la potasse en solutions concentrées. Les analyses I et II font connaître sa composition, les chiffres III et IV donnent les résultats d'un dosage effectué, toujours par la méthode antérieurement publiée, sur un lingot cristallin, soit B, provenant de la fusion de A dans l'hydrogène. Ces deux échantillons présentent ce point de commun que leurs eaux, après précipitation par électrolyse, du cuivre qu'elles renfermaient, accusent la présence du fer, les unes et les autres. Ils se différencient analytiquement en ce que A abandonne cet intéressant résidu cristallin, après son attaque par l'acide azotique étendu, et que B s'y dissout en totalité ; ce qui montre que ces cristaux ne se sont formés, dans le siliciure de cuivre, qu'en présence de silicium libre.

	A.		B.		Calculé pour Cu ⁴ Si.
	I.	II.	III.	IV.	
Cuivre 0/0.....	88.36	88.68	89.18	89.28	89.98
Silicium 0/0.....	10.72	10.64	9.90	9.73	10.02
Résidu cristallin 0/0..	0.14	0.14	"	"	"
	99.22	99.46	99.08	99.01	100.02

Une analyse, portant ensuite sur ce résidu cristallin ou sur d'autres de même origine, en plus grande quantité, nous a montré qu'il était constitué par le composé FeSi².

L'apport de l'impureté ferrugineuse pourrait être attribué au cuivre utilisé ou bien aux récipients de chauffe, mais une préparation soignée de ce dernier métal et un examen attentif de nos nacelles nous avait convaincu qu'elle provenait certainement de ce silicium en très beaux cristaux. Il est même très probable que les cristaux de bisiliciure, qui viennent souiller le cuprosilicium de synthèse, préexistaient dans le métalloïde utilisé, ces cristaux présentant en effet le caractère d'être réfractaires à l'action de tous les acides, sauf l'acide fluorhydrique, et le résidu que l'on recontre,

du reste, après attaque d'une telle variété par l'eau régale fluorhydrique, évaporation et calcination, étant surtout formé de sesquioxyde de fer en quantité notable.

Ce n'est donc pas un simple lavage à l'acide fluorhydrique étendu qui convient, lorsqu'il s'agit d'effectuer la purification complète de cette variété de silicium cristallisé. Nous pulvérisons cette substance, aussi finement que possible, puis nous la dépouillons des impuretés qui la souillent encore par deux attaques énergiques :

1° à l'acide fluorhydrique pur commercial doublé d'eau. L'opération se réalise dans une cornue en platine, munie d'un réfrigérant à reflux, et que l'on chauffe doucement pendant quelques heures. Après refroidissement, on filtre et on lave le silicium résiduel ;

2° L'acide sulfurique concentré et très chaud est ensuite mis en action dans un récipient également en platine, mais ouvert à l'air libre ; on chauffe encore pendant une ou deux heures et plus fortement vers la fin, de façon à dégager de l'acide sulfurique en abondantes fumées. Après refroidissement, on étend d'eau et on lave fortement. Ce traitement doit être recommencé aussi souvent qu'un essai de ce silicium ne disparaît pas sans laisser de trace de résidu, lorsqu'on le soumet à l'épreuve de l'eau régale fluorhydrique, qu'on évapore ensuite.

Mais le traitement à l'acide fluorhydrique n'a pas seulement pour effet d'entraîner le peu de silice qui pourrait venir de la scorie ou d'une autre source ; son rôle ne pourrait pas non plus se borner à provoquer la dissolution du bisiliciure de fer, susceptible d'accompagner ce métalloïde toutes les fois qu'on y rencontre ce métal, ce qui est le cas général. Son action est, croyons-nous, plus complexe. Nous avons traité une grande quantité de cette variété de silicium, par l'acide fluorhydrique, dans un grand cylindre en plomb, chauffe soit au bain marie, soit au bain de sable, et disposé de façon à permettre de recueillir les produits volatils qui pouvaient se former. Nous avons constaté que l'attaque de ce corps a lieu avec boursoufflement d'abord, qu'elle se prolonge très longtemps ensuite avec production de dégagement gazeux, que le gaz expulsé répand une odeur particulière, parfaitement reconnaissable et, de plus, que, dirigé à l'intérieur d'un tube horizontal en verre, il se décompose aux points chauffés du tube, en abandonnant un dépôt de couleur jaune plus ou moins foncée. Si on allume ce gaz, à sa sortie du tube, il brûle avec une flamme bleuâtre et production de

fumées blanches et cette flamme, écrasée à l'aide d'une soucoupe, y forme un dépôt qui présente encore l'aspect jaunâtre.

Bref le silicium cristallisé, préparé par le fluorure double et l'aluminium, comporte un fort déchet que l'acide fluorhydrique, en action prolongée, est seul capable de lui enlever et tant que l'effet de ce dernier a persisté, nous n'avons pas eu devoir considérer les cristaux de ce métalloïde comme purs.

N° 5. — Sur la préparation du tétrachlorure de titane ; par Em. VIGOUROUX et ARRIVANT

Le chlorure de titane a été découvert par Georges, qui le formait en faisant passer un courant de chlore sec sur du prétendu titane métallique. Mais un tel procédé ne peut présenter, au point de vue de cette préparation, qu'une importance purement théorique, attendu que c'est précisément le chlorure d'où l'on a généralement retiré le pseudométal.

Les seules matières premières vraiment capables de concourir à la préparation, en grand, du chlorure de titane sont à chercher dans les minéraux fournis par la nature ou dans les produits que livre l'industrie.

I. — Parmi les *produits naturels* utilisés jusqu'à ce jour, on peut citer, en première ligne, les différentes variétés d'anhydride titanique, le rutilé en particulier, que l'on rencontre suffisamment pur et en assez grande abondance dans certains pays. En appliquant la méthode classique de Dumas, pour la chloruration des métaux dont les oxydes sont inattaquables par le chlore seul, c'est-à-dire en faisant agir ce gaz sur un mélange intime d'anhydride titanique et de charbon, nous avons pu former du chlorure en quantité relativement grande.

Ce procédé impose l'obligation de pulvériser le rutilé, chose difficile, de l'utiliser exempt de toute impureté, autant que possible, afin d'éviter la formation simultanée de chlorures étrangers qui non seulement occasionnent de grandes pertes de chlore, mais encore ne tardent pas à obstruer les appareils en se condensant. On peut l'épurer, il est vrai, de façon à le transformer en anhydride titanique à peu près pur, mais, outre que cette épuration exige beaucoup de temps, il n'en faut pas moins le mélanger avec du charbon, en constituer des boulettes avec de l'huile ou du sirop

de sucre, les calciner ensuite, opérations qui nécessitent un travail long et fastidieux. De plus, ces boulettes tiennent beaucoup de place dans les tubes où doit s'opérer leur attaque ; la réaction, prompte au début, ne tarde pas à devenir languissante, de sorte que l'on consomme du chlore en pure perte et que le chlorure de titane engendré, se trouvant dilué et dans le chlore inutilisé, d'une part, et dans l'oxyde de carbone formé, d'autre part, sa condensation devient de plus en plus difficile, à tel point que l'on ne recueille bientôt plus que de faibles quantités de chlorure. Nous avons été amenés à chercher un autre procédé susceptible de nous affranchir de ces différents inconvénients.

II. — Nous avons fait choix, comme matière première, d'un *produit industriel*, assez courant dans le commerce actuellement : le ferrotitane, alliage que certains fabricants livrent à une teneur qui atteindrait jusqu'à 55 0/0. Nous avons fait réagir le chlore de trois façons différentes :

Premier mode opératoire. — Nous traitons le ferrotitane tel quel ; c'est-à-dire que nous soumettons directement, à l'action du chlore, cet alliage tel que le fabrique l'industrie, après l'avoir légèrement concassé, s'il y a lieu. A cet effet, nous l'introduisons dans un tube en porcelaine que nous chauffons dans un four Mermet, après l'avoir fait traverser par un courant de chlore pur et sec. Dès le rouge sombre, l'attaque commence avec incandescence et les chlorures se forment. Celui de fer se solidifie dans les régions les plus proches du foyer, qui doivent être assez larges pour ne pas s'obstruer ; celui de titane, plus volatil, se liquéfie plus loin, d'abord dans un récipient en verre exposé à l'air, puis dans un serpentin entouré d'eau qui lui fait suite.

Ce procédé très simple, très expéditif, nous a donné de bons résultats. On peut objecter, toutefois, que la présence du chlorure de fer présente encore l'inconvénient : 1° d'obstruer les conduits d'échappement des vapeurs, chose qu'il est possible d'atténuer en les dégageant, de temps en temps, à l'aide d'un ringard en verre ; 2° de retenir une certaine quantité de chlorure de titane qui l'imprègne. Aussi préférons-nous le procédé suivant.

Second mode opératoire. — Nous éliminons la majeure partie du fer, au préalable. Le ferrotitane, finement pilé, est traité par l'acide chlorhydrique étendu ; beaucoup de fer entre en dissolution et il reste, comme résidu, une substance très lourde, à reflets

mordorés, qui est considérablement chargée de titane. Un peu d'anhydride titanique la souille, mais, par lévigation, il est facile de l'en séparer.

Ce nouveau produit, lavé et séché, qui est très riche en titane (80 à 90 0/0), est utilisé, comme matière première, pour la préparation du chlorure. En raison de sa grande densité, on peut, dans un tube en porcelaine de 45 millimètres de diamètre, et durant une seule opération journalière, en traiter plus de 600 gr. dans des nacelles en porcelaine, ce qui a amené des rendements quotidiens de 1500 à 1800 gr. de chlorure brut. On trouve dans le tube, après l'opération, un résidu d'anhydride titanique, très faible généralement, dont on tire parti de la façon suivante.

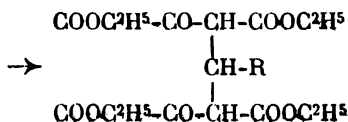
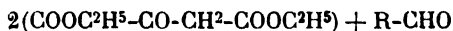
Troisième mode opératoire. — Nous utilisons tous les résidus renfermant de l'anhydride titanique, qu'il soit formé dans les nacelles, ou bien qu'il résulte de l'attaque du ferrotitane par l'acide chlorhydrique. Ils sont réunis, au bout d'un grand nombre de fois, lavés à l'acide chlorhydrique et séchés fortement, traitements qui ont pour effet de fournir de l'anhydride titanique à peu près pur. Ce dernier est ensuite transformé en chlorure par le procédé de Dumas.

Purification du chlorure de titane brut. — Le liquide ainsi préparé est toujours coloré en rouge par du chlorure ferrique; mais, nos expériences nous ayant montré que sa solubilité était très faible dans le tétrachlorure de titane, nous avons pu en séparer la majeure partie par filtration. Le liquide filtré ne présente plus qu'une coloration d'un jaune orangé, due à la présence du chlore libre et du chlorure ferrique en faible quantité. De simples distillations fractionnées, sans digestion préalable avec du mercure ou avec tout autre métal, nous ont fourni un corps tout à fait pur, complètement incolore, exempt de chlore libre, de chlorure de fer, de chlorure de silicium et bouillant à une température très voisine de 136°.

N° 6. — Recherches dans la série du pyrane (III). Condensation de l'éther oxalacétique avec les aldéhydes acycliques ; par M. H. GAULT.

Toutes les aldéhydes acycliques que nous avons étudiées se comportent de la même façon vis-à-vis de l'éther oxalacétique.

Une molécule d'aldéhyde se condense, par élimination d'une molécule d'eau, avec deux molécules d'éther oxalacétique en fournissant les tétréthers alcoylidènebisoxalacétiques correspondants :



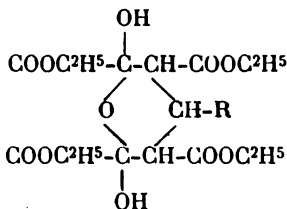
Pour effectuer ces condensations, nous avons eu recours à la méthode que Knœvenagel (1) avait employée avec succès dans la condensation des aldéhydes avec un certain nombre d'éthers β -cétoniques, en particulier l'éther acétylacétique. Ce procédé, qui nous a donné d'excellents résultats, repose sur l'emploi comme agent de condensation, de petites quantités d'amines primaires ou secondaires, et spécialement de pipéridine et de diéthylamine.

Les éthers alcoylidènebisoxalacétiques sont des corps solides, cristallisés, contenant tous une molécule d'eau d'addition qui ne semble d'ailleurs intervenir dans aucune des réactions fondamentales que nous avons étudiées et qui, par conséquent, ne doit être liée que d'une façon tout à fait superficielle au reste de la molécule.

Le premier terme cependant est le seul qui se laisse déshydrater sans se décomposer et dont on puisse isoler l'éther anhydre correspondant.

La solution alcoolique des éthers hydratés n'est pas colorée par le perchlorure de fer à température ordinaire ; à chaud, au contraire, ou si l'on est parti de méthylènebisoxalacétate d'éthyle anhydre, on observe une coloration rouge intense.

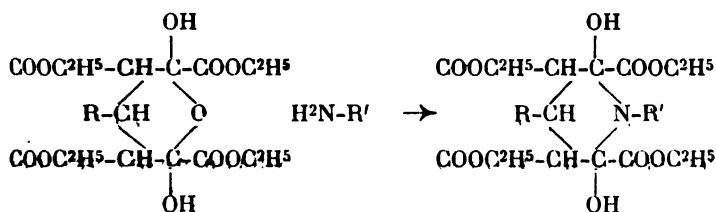
L'ensemble de ces faits conduit à admettre que la molécule d'eau d'addition des éthers alcoylidènebisoxalacétiques se fixe sur leurs fonctions cétoniques en donnant un composé de la forme suivante :



(1) KNÖVENAGEL, A., t. 281, p. 104 ; 1894 et A., t. 288, p. 323 ; 1895.

Cet hydrate, dérivé du tétrahydropyrane ne possède plus de fonctions cétoniques libres et ne doit pas colorer le perchlorure de fer. L'éther anhydre correspondant, au contraire, est susceptible de s'énoliser et doit, d'après les travaux de Claisen, jouir de la propriété de colorer le chlorure ferrique. Cette hypothèse explique également la formation des dérivés cétoniques des éthers alcoylidènebisoxalacétiques. En faisant réagir la phénylhydrazine sur le méthylènebisoxalacétate d'éthyle *anhydre*, on obtient la diphénylhydrazone correspondante; au contraire, tous les éthers bisoxalacétiques *hydratés* fournissent avec la phénylhydrazine et le chlorhydrate de semicarbazide, des monophénylhydrazones et des monosemicarbazones *hydratés*, mais qui à l'étuve à 110°, ou bien ne perdent pas de poids, ou bien se décomposent.

On peut admettre d'après tout ceci que la réaction s'effectue de la façon suivante :



R' désignant l'un des deux restes (C⁶H⁵)- ou (NH²-CO-NH)-

La théorie ne permet pas dans ce cas de prévoir de dérivés dicétoniques et pratiquement nous n'avons jamais pu parvenir, en effet, à les préparer.

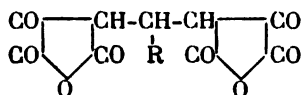
On ne peut vérifier de façon plus précise la constitution des éthers alcoylidènebisoxalacétiques hydratés et de leurs dérivés, et l'interprétation que nous avons tirée de tout un ensemble d'observations ne constitue donc qu'une simple hypothèse.

Sous l'influence des acides étendus, l'éther méthylènebisoxalacétique anhydre ou hydraté, subit le dédoublement acide en conduisant à l'acide α'-dicétonique.

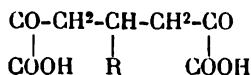
Cette méthode de saponification ne s'applique réellement bien qu'au premier terme des éthers alcoylidènebisoxalacétiques. La transformation de l'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle en acide méthylidicétopimélique ne se fait déjà plus qu'avec un rendement

tout à fait médiocre. Elle est nulle dans le cas des deux autres termes étudiés.

Les éthers alcoylidènebisoxalacétiques se saponifient très facilement au contraire sous l'action de l'acide sulfurique concentré en conduisant toutefois, non pas aux tétracides, mais bien aux dianhydrides bisoxalacétiques correspondants :



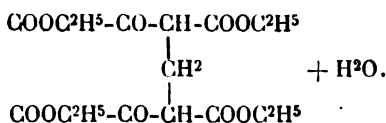
Ces dianhydrides s'hydratent au contact de l'eau en se transformant en tétracides di- β -cétoniques instables qui se décomposent avec perte d'acide carbonique en fournissant des acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques.



Cette dernière réaction est absolument générale et fixe par conséquent la constitution des éthers alcoylidènebisoxalacétiques en la subordonnant à celle des acides dicétopiméliques, établie d'autre part.

I. — Condensation de l'éther oxalacétique avec le méthanal.

Méthylènebisoxalacétate d'éthyle hydraté



Deux molécules d'éther oxalacétique se condensent avec une molécule de méthanal en présence de pipéridine ou de diéthylamine. On ajoute à 200 gr. d'éther oxalacétique 28 gr. de la solution commerciale d'aldéhyde formique à 40 0/0, puis, en cinq ou six fois, 25 à 30 gouttes de pipéridine en évitant tout échauffement trop considérable, mais sans qu'il soit nécessaire d'opérer au-dessous de la température ordinaire. Au bout de quelques heures, le

mélange s'épaissit, puis se prend en une masse cristalline, qui se laisse difficilement extraire si l'on n'a pris soin d'effectuer les condensations dans des récipients cylindriques. On broie les cristaux obtenus avec une petite quantité d'alcool à 95°, refroidi à 0°. Onessore et on lave à l'alcool froid à plusieurs reprises. On fait ensuite sécher dans le vide. Les rendements varient de 75 à 80 0/0, si l'on est parti d'éther oxalacétique récemment distillé.

Le produit de condensation est constitué par un hydrate du méthylènebisoxalacétate d'éthyle. Recristallisé dans l'alcool étendu, il fond vers 112°, sans que l'on puisse déterminer exactement son point de fusion. Il est assez peu soluble à froid, très soluble à chaud dans l'alcool, le benzène et l'éther. Le perchlorure de fer ne colore sa solution alcoolique qu'à chaud, en rouge intense.

Analyses. — Subst., 0^{gr},2318; 0^{gr},2671; CO², 0^{gr},4245; 0^{gr},4913; H²O, 0^{gr},1363; 0^{gr},1514; C O/O, 49.95; 50.17; H, 6.53; 6.34 — calculé: C¹⁷H²⁶O¹¹ (=406); C O/O, 50.24; H, 6.40.

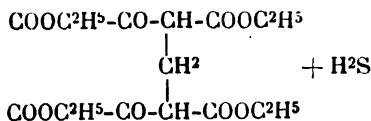
Dosage d'eau. — Subst., 0^{gr},9979; 1^{gr},0225; perte à 110°, 0^{gr},0486; 0^{gr},0491; H²O O/O, 4.87; 4.82 — calculé: C¹⁷H²⁴O¹⁰ + H²O; H²O O/O, 4.43.

Méthylènebisoxalacétate d'éthyle anhydre. — La déshydratation de l'éther hydraté s'effectue très simplement. Il suffit de le chauffer à l'étuve à 110°. Au bout de deux ou trois heures au plus, on reprend le produit fondu par le minimum d'éther absolu et l'on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à léger bouche. (Il ne faut pas prolonger la déshydratation au delà du temps indiqué, sous peine de voir le produit se décomposer complètement).

Le méthylènebisoxalacétate d'éthyle anhydre cristallise peu à peu. On obtient des cristaux incolores, fondant à 81°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les dissolvants organiques et dont les solutions sont colorées en rouge intense par le perchlorure de fer.

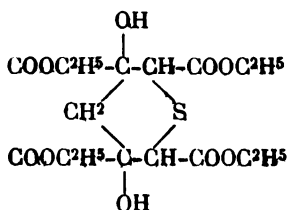
Analyse. — Subst., 0^{gr},2950; 0^{gr},2190; CO², 0^{gr},5663; 0^{gr},4208; H²O, 0^{gr},1692; 0^{gr},1186, C O/O, 42.36; 52.41; H, 6.42; 6.06 — calculé: C¹⁷H²⁴O¹⁰; C O/O, 52.55; H, 6.23.

Sulphhydrate de méthylènebisoxalacétate d'éthyle.



Le méthylènebisoxalacétate d'éthyle anhydre fixe également

une molécule d'hydrogène sulfuré. Il suffit de le dissoudre dans l'éther, ou mieux l'alcool absolu et de faire passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré desséché sur du chlorure de calcium. Le dérivé sulfuré précipite par addition d'éther de pétrole en petites aiguilles fondant à 118°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, et ses solutions ne sont pas colorées par le perchlorure de fer. On peut, comme pour les éthers alcylidènebisoxalacétiques, attribuer à ce sulfhydrate une formule cyclique le rattachant au tétrahydropenthiophène.



On ne peut faire, en effet, qu'un nombre restreint d'hypothèses au sujet de la fixation d'une molécule d'hydrogène sulfuré sur le méthylènebisoxalacétate d'éthyle, et la formation d'un tel dérivé vient à l'appui de l'interprétation que nous avons proposée.

Ce sulfhydrate se transforme, d'ailleurs, très facilement en éther bisoxalacétique: il suffit de le chauffer à l'étuve à 100°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},5554; SO⁴Ba, 0^{gr},2867; S 0/0, 7.1 — calculé: C¹⁷H³⁰O¹⁰S (=422); S 0/0, 7.50.

Monophénylhydrazone du méthylènebisoxalacétate d'éthyle + H²O. — La phénylhydrazine réagit sur le méthylènebisoxalacétate d'éthyle hydraté en donnant un hydrate de monophénylhydrazone. On obtient toujours simultanément une très petite quantité de diphenylhydrazone, probablement par suite d'une déshydratation partielle de l'éther hydraté sous l'influence de l'alcool au sein duquel on opère.

On dissout respectivement dans l'alcool une molécule de phénylhydrazine et une molécule de méthylènebisoxalacétate d'éthyle hydraté et on mélange les deux solutions. La monophénylhydrazone qui se précipite au bout de quelques minutes est peu soluble à froid, très soluble à chaud dans l'alcool et l'éther. Recristallisée dans l'alcool étendu, elle fond à 113°. Sa solution alcoolique n'est colorée par le perchlorure de fer qu'après avoir été chauffée quelques instants au bain-marie.

Analyses. — Subst., 0^{gr}, 4025; CO₂, 0^{gr}, 3929; H₂O, 0^{gr}, 1181; C 0/0, 55.67; H, 6.86 — calculé : C²³H³²O¹⁰N² (= 496); C 0/0, 55.60; H, 6.45. — Subst., 0^{gr}, 3812; N, 18^{cc}, 4 (6°, 745.8); N 0/0, 5.77) — calculé : C²³H³²O¹⁰N²; N 0/0, 5.64.

Diphénylhydrazone du méthylènebisoxalacétate d'éthyle. — On dissout dans l'éther absolu deux molécules de phénylhydrazine pour une molécule de méthylènebisoxalacétate d'éthyle anhydre. On mélange les deux solutions et la diphénylhydrazone se précipite immédiatement, sous forme de cristaux cotonneux que l'on fait recristalliser dans l'acétone (PF : 211°).

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1995; N, 16^{cc}, 8 (9°, 733^{mm}, 9); N 0/0, 9.86 — calculé : C²⁹H³⁶O⁸N⁴ (= 568); 9.84.

Monosemicarbazone du méthylènebisoxalacétate d'éthyle + H₂O. — On dissout le chlorhydrate de semicarbazide dans le minimum d'eau et on ajoute la quantité théorique d'acétate de sodium sec, dissous dans l'acide acétique. On verse la solution obtenue, et sans qu'il soit nécessaire de séparer le chlorure de sodium qui se précipite, dans la solution acétique du méthylènebisoxalacétate d'éthyle hydraté. Au bout de deux jours, on chasse l'acide acétique au bain-marie dans le vide et l'on reprend par un peu d'eau, puis par une petite quantité d'éther. La semicarbazone se précipite presque immédiatement de la solution étherée. On l'obtient tout à fait pure par recristallisation dans l'eau bouillante.

Elle fond en se décomposant à 167° et sa solution alcoolique n'est colorée par le perchlorure de fer qu'après avoir été chauffée au préalable pendant quelques instants.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2008; N, 15^{cc}, 8 (11°, 748^{mm}, 3); N 0/0, 9.19 — calculé : C¹⁸H²⁰O¹¹N³ (= 463); N 0/0, 9.05.

Tétramide méthylènebisoxalacétique. — On dissout l'éther bisoxalacétique anhydre ou hydraté dans l'alcool absolu et on fait passer un courant de gaz ammoniac sec, en ayant soin de refroidir la solution alcoolique à 0°.

Le tétramide se précipite peu à peu sous forme de cristaux jaunes solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, l'éther et le benzène. On peut également faire réagir l'ammoniac sous forme de solution alcoolique à 10 0/0. On ajoute la solution ammoniacale à la solution alcoolique de méthylènebisoxalacétate d'éthyle et l'on obtient des cristaux identiques aux précédents.

Le tétramide méthylènebisoxalacétique colore le perchlorure de fer en rouge et fond en se décomposant vers 170°.

Analyses. — Subst., 0^{gr},3012; CO², 0^{gr},4352; H²O, 0^{gr},1336; C 0/0, 39.40; H, 4.96 — calculé; C⁹H¹²O⁶N⁴ (= 272); C 0/0, 39.67; H, 4.41. — Subst., 0^{gr},0493, 0^{gr},0995; N, 8^{cc},8 (18°, 721.1); 18^{cc},4 (19°, 730.7); N 0/0, 20.50, 20.78 — calculé: C⁹H¹²O⁶N⁴; N 0/0, 20.63.

Dibenzylimide de la tétrabenzylamide-méthylène-bisoxalacétique. — La benzylamine fournit avec l'éther méthylènebisoxalacétique un tétrabenzylamide qui fixe à son tour deux autres molécules de benzylamine sur ses deux fonctions cétoniques.

On dissout respectivement dans l'éther une molécule de méthylènebisoxalacétate d'éthyle anhydre et six molécules de benzylamine.

On mélange les deux solutions et l'on observe au bout de quelque temps la formation d'un précipité presque insoluble en général dans tous les dissolvants organiques et que l'on parvient à faire recristalliser dans l'acétone bouillante (PF : 216°-217°).

Analyse. — Subst., 0^{gr},1606; N, 15^{cc},6 (19°, 722^{mm},8); N 0/0, 10.66 — calculé: C⁵¹H⁵⁰O⁴N⁶ (= 840); N 0/0, 10.37.

Essais de déshydratation du méthylènebisoxalacétate d'éthyle. — 1° Action de l'anhydride phosphorique :

On dissout l'éther méthylènebisoxalacétique anhydre dans dix fois environ son poids d'éther absolu. On verse cette solution dans une quantité égale d'éther absolu tenant en suspension un poids d'anhydride phosphorique égal à la moitié de celui du méthylènebisoxalacétate d'éthyle employé. On ne constate aucune élévation de température.

La solution éthérée, chauffée au bain-marie, colore toujours le perchlorure de fer et abandonne par évaporation des cristaux d'éther méthylènebisoxalacétique inaltéré.

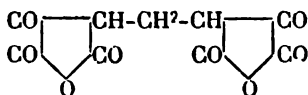
2° Action de l'acide sulfurique :

L'acide sulfurique concentré ne déshydrate pas le méthylènebisoxalacétate d'éthyle. La réaction est tout à fait différente et se réduit à une saponification de l'éther avec production d'un acide tétracarboxylé qui se transforme immédiatement en dianhydride.

Saponification du méthylènebisoxalacétate d'éthyle. — 1° Par l'acide sulfurique concentré :

Si on abandonne à elle-même, pendant quelques jours, une solution sulfurique de méthylènebisoxalacétate d'éthyle, on observe la formation d'un abondant précipité cristallisé constitué comme on le démontrera plus loin, non pas par le tétracide, mais par le dianhydride correspondant.

Dianhydride méthylènebisoxalacétique



On dissout un poids quelconque de méthylènebisoxalacétate d'éthyle hydraté dans le double de son poids d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer la solution sulfurique pendant trois ou quatre jours et, au bout de ce laps de temps, le dianhydride commence à cristalliser. Dès que le précipité semble ne plus augmenter, on l'essore le plus rapidement possible sur de l'amiant. On déplace l'acide sulfurique par plusieurs lavages à l'acide chlorhydrique concentré dont on se débarrasse ensuite en lavant avec du benzène parfaitement sec. On met ensuite le produit ainsi purifié sur un dessiccateur à potasse solide et on fait le vide à plusieurs reprises. On élimine ainsi toute trace d'acide chlorhydrique et la plus grande partie du benzène.

Le produit obtenu est très soluble dans l'éther et l'éther acétique, très peu soluble dans le benzène. Il recrystallise dans l'éther de pétrole.

Par suite de son excessive instabilité, le dianhydride méthylène bisoxalacétique est particulièrement difficile à isoler à l'état de pureté absolue. Pour y parvenir, on peut partir de méthylènebisoxalacétate d'éthyle recrystallisé, parfaitement pur.

Le dianhydride obtenu, on le broie avec de l'acide chlorhydrique concentré, on l'essore et on le met sécher sur un dessiccateur à potasse solide. On peut également recourir à un artifice basé sur une propriété caractéristique du dianhydride méthylènebisoxalacétique : au contact d'une très petite quantité d'eau, à 0°, il se dissout rapidement sans se décomposer, puis, au bout d'un temps très court, se prend en une épaisse masse cristalline, par un phénomène absolument comparable à celui de la prise du plâtre. La

réaction est exothermique. Le produit obtenu, essoré et lavé prudemment à plusieurs reprises avec de l'eau glacée, n'est autre chose qu'un hydrate cétonique du dianhydride bisoxalacétique. D'une part, il n'y a pas, en effet, formation du tétracide correspondant, lequel serait d'ailleurs éminemment instable : on constate effectivement que cet hydrate jouit de toutes les propriétés du dianhydride proprement dit; d'autre part, et ceci achève de démontrer sa constitution, cet hydrate perd facilement l'eau qu'il a fixée, en redonnant le dianhydride primitif. On ne peut songer à le faire sécher à l'air, car il se décompose très rapidement avec dégagement d'acide carbonique, mais dans le vide sulfurique et à température ordinaire, il perd peu à peu son eau d'hydratation, comme l'indique l'analyse suivante faite après 12 heures de dessiccation.

Analyse de l'hydrate d'anhydride. — Subst., 0^{gr},2908; CO₂, 0^{gr},4560; H₂O, 0^{gr},0620; C 0/0, 42.77; H, 2.87 — calculé : C³H⁴O⁸ + H²O (= 258); C 0/0, 41.86; H, 2.32.

Ces résultats semblent indiquer en même temps que l'on a affaire à un hydrate monocétonique.

On ne peut, comme on le voit, isoler cet hydrate, mais on l'utilise avec avantage pour la purification complète du dianhydride proprement dit. Dans ce but, on traite par une petite quantité d'eau le dianhydride préparé comme nous l'avons indiqué. On essore la pâte cristalline obtenue et, pour éliminer toutes les impuretés solubles, on lave à plusieurs reprises, à l'eau glacée. Il suffit ensuite de déshydrater, d'abord dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à 110° jusqu'à poids constant.

Le dianhydride ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2569; CO₂, 0^{gr},4215; H₂O, 0^{gr},0469; C 0/0, 44.75; H, 2.04 — calculé : C³H⁴O⁸ (= 240); C 0/0, 45.00; H, 1.66.

Cryoscopie. — Subst., 1^{gr},0959; ac. acétique, 25^{gr},8826; abaiss., 0.68; M., 248 — calculé : C³H⁴O⁸; M., 240.

Traité par un excès d'eau à température ordinaire, le dianhydride méthylènebisoxalacétique se dissout immédiatement et s'hydrate en passant à l'état de tétracide dicétonique instable qui se décompose avec perte de deux molécules d'acide carbonique. La décomposition est extrêmement rapide si l'on chauffe la solution au bain-marie ou à l'ébullition. Cette solution aqueuse, évaporée à

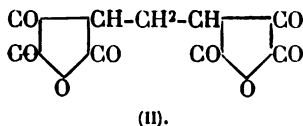
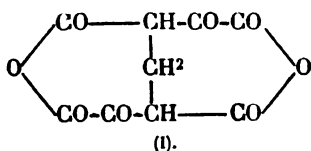
sec au bain-marie dans le vide, se prend en masse par refroidissement et le produit obtenu est constitué uniquement par de l'acide dicétopimélique.

Le dianhydride se dissout également dans l'alcool absolu en donnant un diéther acide instable. En chauffant quelques heures au bain-marie à reflux, on observe, en effet, un dégagement d'acide carbonique et l'on obtient finalement l'éther neutre de l'acide dicétopimélique.

Enfin, le dianhydride fournit un diphenylamide également instable qui perd facilement deux molécules d'acide carbonique en donnant le dianilide dicétopimélique.

Toutes ces réactions fixent la constitution du dianhydride bisoxalacétique. En effet, l'alcool et l'aniline ne peuvent donner, dans les conditions précédentes, de diéther et de dianilide qu'en réagissant sur un dianhydride symétrique. Ceci explique immédiatement pourquoi l'on retombe sur des dérivés de l'acide dicétopimélique. Sous l'influence des divers réactifs employés, il y a simple ouverture de la chaîne anhydridique des deux côtés de la molécule, fixation sur deux des carboxyles des restes oxhydrile, éthoxyle ou anilide, et enfin, mise en liberté des deux carboxyles situés en position β -cétonique. Comme tous les acides β -cétoniques, l'acide obtenu est instable et perd deux molécules d'acide carbonique en respectant la chaîne pimélique préexistante.

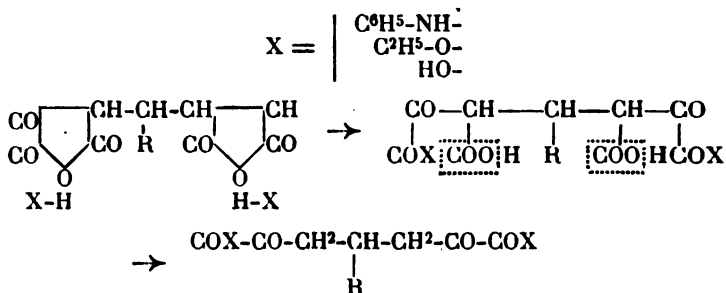
Ces multiples considérations permettent d'assigner au dianhydride méthylènebisoxalacétique l'une des deux formules suivantes :



La formule II semble plus vraisemblable, et nous l'adopterons de préférence à l'autre. La chaîne anhydridique s'y trouve, en effet, formée entre deux carboxyles situés en γ l'un par rapport à l'autre (acides succiniques), tandis que dans la formule I, les carboxyles se trouvent en ϵ (acides adipiques). Or, les acides succiniques donnent des anhydrides avec la plus grande facilité, au contraire des acides adipiques.

En étendant ce même raisonnement à tous les termes que nous avons étudiés, nous admettrons de la même façon la formule II, à

l'exclusion de la formule I. Comme on peut s'en rendre compte, elle vérifie parfaitement les propriétés caractéristiques énoncées précédemment, et que nous retrouverons d'ailleurs dans tous les homologues supérieurs. En désignant par X, l'un quelconque des restes oxhydrile, éthoxyle, anilide :



2° Saponification par les acides étendus.

Les acides étendus à l'ébullition saponifient également l'éther méthylènebisoxalacétique anhydre ou hydraté. On obtient directement, par perte de deux molécules d'acide carbonique, l'acide dicétopimélique correspondant.

(Institut chimique de Nancy).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 DÉCEMBRE 1906.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. PRUNIER (Georges), 6, avenue Victoria ;

M. HAUTDIDIER, pharmacien, 37, rue Galilée ;

M. FIORE (André), 139, boulevard Sadi-Carnot, chimiste aux établissements Poulenc frères, à Ivry-Port (Seine).

Est nommé membre non résident :

M. BLANC (Gian Alberto), docteur ès sciences, Institut physique de l'Université via Panispenna, à Rome.

Est proposé pour être membre résident :

M. BALDEYRON, pharmacien, 18, rue d'Angoulême, présenté par MM. VALEUR et TISSERAND.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DANÉ (Aristide), chimiste-export, pharmacien honoraire, 24, rue Leyde, à Toulouse, présenté par MM. A. GAUTIER et BÉHAL ;

M. BEYS (Constantin), chimiste chez MM. Chalilaos et Kanelopoulos, à Eleusi (Grèce), présenté par MM. SIMON et CONDUCHÉ ;

M. MARCHAND (Marius), pharmacien de 1^{re} classe, directeur technique de la manufacture française d'objets de pansements, à Villefranche-sur-Saône (Rhône), présenté par MM. BRUNEL et LOCQUIN ;

M. MARTINEZ (Alberto Urcelay), apartado 191, à Mérida (Espagne), présenté par MM. A. GAUTIER et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach.

M. MÉRIVANI, candidat ès sciences de physique et chimie de l'Université de Genève, rue de la Seweste, à Genève (Suisse), a déposé un pli cacheté à la date du 23 décembre 1906.

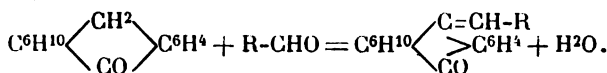
M. SIMON présente un ouvrage de MM. Cotton et H. Mouton, intitulé : *les Ultramicroscopes, les Objets ultramicroscopiques*, édité chez Masson, 120, boulevard Saint-Germain.

M. le Président annonce que le Conseil de la Société a décidé de célébrer, avec éclat, le cinquantenaire de la Société. MM. les ministres de l'Intérieur, des Affaires étrangères, de l'Instruction publique, du Commerce, de l'Industrie et de l'Agriculture, ont bien voulu accepter le haut patronage de ces fêtes et contribuer, par une souscription, aux dépenses qu'elles nécessiteront. L'époque choisie pour la réunion a été la Pentecôte.

Des circulaires individuelles indiqueront le programme et la date précise de la célébration du cinquantenaire de la Société.

M. Marcel GODCHOT, en poursuivant l'étude de l'octohydrure d'anthracène et de ses dérivés, a été conduit à assigner à ce carbure la formule de constitution $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C^6H^4$.

Il montre que l'hexahydroanthrone s'unit aux aldéhydes suivant la réaction.

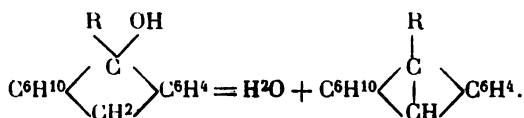


La benzylidène-hexahydroanthrone, par exemple, est cristallisée, fusible à 137-138°. Par réduction, elle fournit le benzyl-octohydroanthranol, fusible à 169-170°, qui, par perte d'eau, donne le

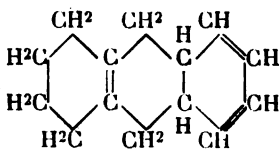
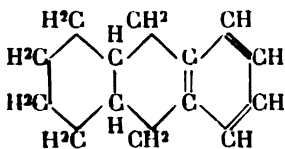
benzyl-hexahydrure d'anthracène $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{C}-CH_2.C^6H^5 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C^6H^4$, liquide

bouillant vers 255-258° sous 20 mm., caractérisé par le picrate, fusible à 120°.

L'auteur indique ensuite que l'hexahydroanthrone, en présence des dérivés organo-magnésiens, donne, sinon les alcools tertiaires prévus par la théorie, du moins les carbures obtenus par déshydratation de ces alcools :



Or, le benzyl-anthracène, obtenu par ce procédé, est identique au carbure préparé par déshydratation du benzyl-octohydroanthranol secondaire. Il en résulte que les atomes d'hydrogène d'addition fixés sur l'anthracène sont répartis symétriquement par rapport à un plan médian horizontal, perpendiculaire au plan de la formule. L'octohydrure d'anthracène étudié ne peut donc avoir que l'une ou l'autre de ces deux formules.



Par des observations qui seront publiées dans un mémoire détaillé, M. Godchot montrera que la 1^{re} de ces deux formules est la plus probable.

M. MOUREU, en son nom et au nom de M. Lazennec, communique les résultats obtenus dans la condensation des hydrazines avec les nitriles acétyléniques.

M. GUILLEMARD expose quelques réactions, à l'aide desquelles il a pu doser séparément les nitriles et les carbylamines dans un mélange de ces deux isomères; ces méthodes de dosage lui ont permis d'étudier les proportions de ces deux corps qui prennent naissance dans l'alcoylation des cyanures métalliques.

M. SOMMELET communique à la Société les premiers résultats obtenus par lui dans l'étude des dérivés α -alcoylés de l'acroléine. Ces composés se forment d'une façon très générale quand on décompose par chauffage, avec l'acide oxalique desséché ou l'acide formique cristallisable, les diéthers-oxydes $R-COH \begin{smallmatrix} CH^2OR' \\ CH^2OR' \end{smallmatrix}$ de triols à fonctions immédiatement voisines. Ces éthers-oxydes eux-mêmes sont préparés, avec d'excellents rendements, par la condensation avec les éthers-sels, de l'éther-oxyde chlorométhyl-éthylque, en présence de magnésium, dans des conditions particulières.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 7. — Préparation de l'hydrogène sulfuré ; par H. FONZES-DIACON.

Dans une communication à l'Académie des sciences, faite en 1901, j'ai signalé qu'il était facile d'obtenir des quantités notables des sulfure, sélénium, phosphore, arsénium d'aluminium, en provoquant la combinaison d'un mélange des éléments réduits en poudre à l'aide d'un ruban de magnésium enflammé plongeant dans la masse.

J'indiquais que ces corps, qui sont instantanément décomposables par l'eau, pouvaient être utilisés pour la préparation immédiate des hydrures correspondants, notamment de l'hydrogène phosphoré.

Dans mon laboratoire, je prépare l'acide sulfhydrique par la décomposition du sulfure d'aluminium dont la préparation, pour donner un rendement convenable, demande quelques précautions.

En effet, lorsque, à l'aide d'un ruban de magnésium on provoque la combinaison du soufre et de l'aluminium pulvérisés, l'air interposé, subitement dilaté, projette la majeure partie de la matière hors du creuset en une gerbe étincelante, les rendements sont très faibles, et le sulfure est fortement adhérent à la paroi du creuset.

Mais, si l'on a soin de comprimer une couche de magnésie calcinée dans le creuset, puis d'y tasser très fortement le mélange de soufre sublimé et de poudre d'aluminium, la combinaison s'effectue d'une façon moins violente, les rendements sont très élevés et le sulfure d'aluminium fondu se sépare du creuset quand on retourne celui-ci.

Le sulfure, que l'on peut ainsi obtenir facilement en grande quantité, permet d'obtenir un courant d'hydrogène sulfuré en se servant d'un appareil intermittent très simple.

On l'introduit dans un flacon à trois tubulures ; sur la tubulure médiane on fixe un petit entonnoir à robinet ; une des tubulures latérales porte un manomètre à mercure, formé d'un tube de sûreté coudé muni d'une boule ; à l'autre on adapte un tube de dégagement à robinet.

On fait tomber, goutte à goutte, de l'eau sur le sulfure; l'hydrogène sulfuré se dégage et quand on veut interrompre le courant gazeux, il suffit d'arrêter l'eau et de fermer le robinet du tube à dégagement. La décomposition du sulfure d'aluminium s'arrête presque instantanément.

L'emploi du sulfure d'aluminium permet d'obtenir un gaz pur, exempt de vapeurs acides.

**N° 8. — Note sur la fabrication des allumettes ;
par M. DUBRISAY.**

On sait que, depuis 1898, l'usage du phosphore blanc dans les pâtes d'allumettes fut définitivement proscrit dans les manufactures de l'Etat, grâce aux beaux travaux de MM. Sévène et Cahen et à l'emploi proposé par eux d'un mélange de chlorate de potasse avec le sesquisulfure de phosphore découvert par M. G. Lemoine.

Une expérience de 10 années a pleinement justifié l'usage de ce procédé. Toutefois, on se heurta dès l'origine à une difficulté compliquant parfois la fabrication.

On savait pour toutes les allumettes à pâte chloratée que, si la dessiccation après trempage s'effectuait à haute température ou plus généralement dans des conditions accélérées, l'allumette devenait explosive, c'est-à-dire que son inflammation était accompagnée de déflagration en même temps que des fragments incandescents étaient projetés en tous sens.

Ce phénomène était inconnu en France avant 1898, car on n'avait jamais fait usage que de pâtes au phosphore blanc sans addition d'aucun principe comburant : il apparut avec les allumettes au sesquisulfure, et pas plus en France qu'à l'Etranger, on n'avait pu, jusqu'à ce jour, obvier à cet inconvénient.

On avait bien constaté que la colle jouait un rôle modérateur très caractérisé. Plus le taux d'emploi en est élevé, plus la dessiccation peut être rapide sans que les allumettes deviennent explosives. Il convient toutefois de ne pas aller trop loin dans cette voie, car on risque ainsi de faire des allumettes difficiles à enflammer. Aussi s'est-on trouvé dans la nécessité de limiter à 15 0/0 environ la proportion de colle introduite et il arrive parfois pendant les fortes chaleurs de l'été que certains produits séchés trop vite doivent être sacrifiés.

Tel était l'état de la question quand, à mon tour, j'en abordai l'étude.

Et, tout d'abord, il me sembla utile de déterminer un élément caractéristique bien défini du bouton de l'allumette explosive.

Pour cela, j'ai comparé le point d'inflammation de produits fabriqués avec la même pâte, mais séchés les uns lentement, les autres rapidement.

J'ai opéré, pour éviter l'action perturbatrice du soufre, sur des tiges de bois trempées dans la pâte sans être préalablement souffrées; j'obtins ainsi des résultats différant entre eux au plus de 4° pour des allumettes de même fabrication.

J'ai pu constater de plus que, toutes choses égales d'ailleurs, le point d'inflammation d'une allumette explosive était inférieur d'au moins 10° au point d'inflammation d'une allumette normale. Voici d'ailleurs le résultat de quelques mesures comparatives faites sur des produits fabriqués avec la même pâte mais séchés les uns dans des conditions normales, les autres plus rapidement :

	Allumettes normales.	Allumettes explosives.
Points d'inflammation.....	165°	143°
—	164°	136°
—	163°	154°
—	160°	149°

Ces résultats établissent nettement qu'il y a une différence intrinsèque entre le bouton explosif, et le bouton normal, et qu'il ne faut pas songer, comme on avait été tenté de le faire, à attribuer à des causes mécaniques le phénomène qui nous occupe.

Si on se reporte aux conditions de production des allumettes explosives, conditions que nous avons indiquées plus haut, il est manifeste que les produits normaux, doivent être moins complètement déshydratés. Il semble donc logique d'attribuer à une perte d'eau trop grande le phénomène de l'explosion.

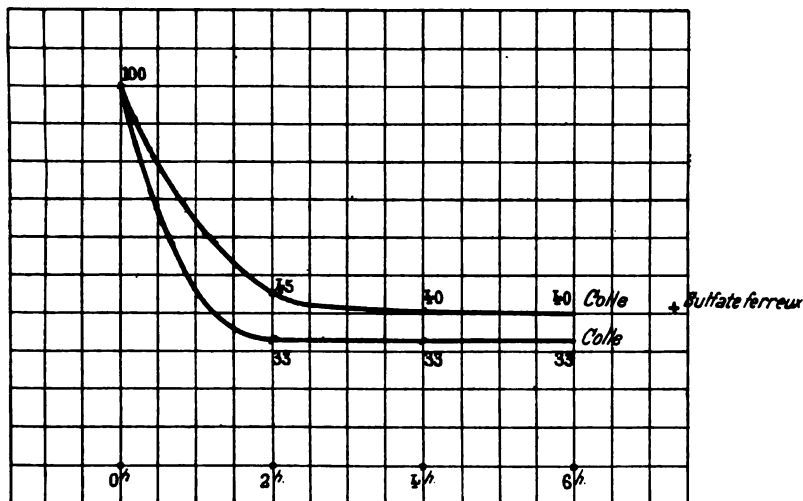
Cette supposition est d'ailleurs vérifiée par ce fait que des allumettes explosives perdent de leur violence quand on les abandonne à l'humidité pendant un certain temps : un artifice de fabrication fréquemment employé consiste à laisser pendant une nuit les produits suspects avant de les emboîter.

Je ne pouvais songer à vérifier directement l'hypothèse que j'émetts; il aurait fallu, pour cela, déterminer l'eau totale contenue dans un bouton normal et dans un bouton explosif, ce qui ne semble pas possible. Étant donné, en effet, le très faible poids de matière déposée à l'extrémité d'une allumette, il aurait fallu isoler la pâte de toute trace de bois. Or, on ne peut songer à détacher à sec un bouton de sa tige.

Toutefois, m'appuyant sur cette hypothèse sans pouvoir la vérifier, j'introduisis dans la pâte, des corps capables de retenir une notable proportion d'eau malgré une élévation sensible de température, et je cherchai s'il m'était possible de sécher sans danger à température relativement élevée. J'y réussis entièrement comme on va le voir, et, seules des considérations de réalisation pratique m'ont déterminé dans le choix du corps à introduire.

J'ai fait alors, en collaboration avec M. Venot, chef de fabrication à l'usine de Pantin, une série d'essais industriels que je résume ici.

La glycérine, que nous essayâmes tout d'abord, donna d'excellents résultats. Mais les allumettes ainsi préparées étaient hygroskopiques, et, je dus renoncer à ce procédé.



Le plâtre produisit, aussi d'heureux effets. Mais la dose à introduire était assez forte pour donner avec la colle une sorte de ciment difficile à manipuler, si on ne prenait pas de grandes précautions.

Enfin, nous avons eu des résultats parfaits en ajoutant dans les pâtes une très petite quantité (0,5 à 1 0/0 de sulfate ferreux.

Même à aussi faible dose, le sulfate ferreux retarde notablement la déshydratation de la colle. Nous reproduisons ci-dessus la courbe de déshydratation de deux échantillons de colle identiques préalablement à l'état liquide. L'échantillon n° 1 avait été laissé

tel quel; dans l'échantillon n° 2, on avait introduit une quantité de sulfate ferreux égale à 5 0/0 du poids de colle, ce qui correspond aux proportions respectives de sulfate et de colle dans nos pâtes. (Les deux échantillons avaient été mis à l'étuve Gay-Lussac). On voit que la déshydratation est beaucoup plus lente et jamais aussi complète pour l'échantillon n° 2. Quand le poids constant a été atteint pour les deux échantillons, la différence de poids est encore de 7 0/0.

Cette action du sulfate ferreux nous semble pouvoir être expliquée par la réaction du sel sur la colle.

On sait, en effet, que le sulfate ferreux précipite la gélatine de ses solutions.

Il semble possible d'admettre que le précipité ainsi formé contienne une assez forte proportion d'eau de constitution, qu'une élévation de température même relativement forte ne lui fait pas perdre.

Je ne fais qu'indiquer la possibilité de ce mécanisme, sans en affirmer la vérité.

J'ajouterai, toutefois, que le sulfate d'alumine dont l'action sur la gélatine est analogue, nous a donné dans les pâtes des résultats identiques.

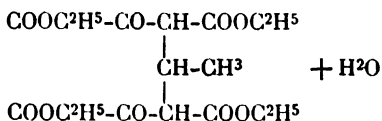
En tous cas, notre procédé a été employé à l'usine de Pantin, d'abord dans des essais, plus tard en fabrication normale : il a donné jusqu'à ce jour de bons résultats.

Chaque fois, des échantillons de fabrication ont été prélevés et soumis dans un séchoir spécial à une température de 40° à 45°. combinée à un courant d'air d'une vitesse de 50^m3 par minute. — Aucune allumette explosive n'a été produite de la sorte, bien que le taux de colle ait été réduit de 14 à 12 0/0.

N° 9. — Recherches dans la série du pyrane (IV); par M. H. GAULT.

II. — Condensation de l'éther oxalacétique avec l'éthanal.

Éthylidènebisoxalacétate d'éthyle hydraté



Deux molécules d'éther oxalacétique se condensent avec une

molécule d'éthanal en présence de pipéridine ou de diéthylamine par un mécanisme identique à celui précédemment décrit. On mélange 100 gr. d'éther oxalacétique et 12 gr. d'aldéhyde ordinaire dissous dans 10 gr. d'eau et l'on ajoute en deux ou trois fois, 20 à 30 gouttes de pipéridine dissoutes dans 5 gr. d'eau, et en évitant naturellement que la température atteigne le point d'ébullition de l'éthanal (+ 21°). Les condensations s'effectuent beaucoup plus régulièrement en présence d'une petite quantité d'eau, laquelle en dissolvant l'aldéhyde et la pipéridine, modère la réaction sans l'entraver aucunement. Au bout de quelques heures, le mélange s'épaissit, puis cristallise en masse. On broie les cristaux obtenus avec de l'alcool froid, onessore et on lave à l'alcool à plusieurs reprises. Le rendement atteint 85 0/0. L'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle recrystallise dans l'alcool étendu. Il est assez peu soluble à froid, beaucoup plus soluble à chaud dans les dissolvants organiques et fond vers 112°.

Enfin, ses solutions ne sont colorées par le perchlorure de fer qu'après avoir été chauffées quelques instants.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2085; CO², 0^{gr},3913; H²O, 0^{gr},1239 C 0/0, 51.18; H, 6.64 — calculé : C¹⁸H²⁰O¹⁰ + H²O (= 424); C 0/0, 51.40; H, 6.70.

Nous n'avons pu obtenir l'éther anhydre cristallisé correspondant. Si l'on essaie de faire perdre sa molécule d'eau de cristallisation au produit primitif en le chauffant à l'étuve, on ne réussit qu'à le décomposer plus ou moins complètement. On peut cependant arrêter la déshydratation dès que l'éther hydraté a perdu le poids d'eau théorique, mais en reprenant le liquide visqueux obtenu par des dissolvants anhydres, on n'arrive pas à isoler de produit défini.

Monophénylhydrazone de l'éthylidène bisoxalacétate d'éthyle + H²O. — On dissout dans l'alcool une molécule d'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle et une molécule de phénylhydrazine. On mélange et au bout de quelque temps on obtient un précipité constitué par la monophénylhydrazone correspondante.

Recrystallisée dans l'alcool, elle fond à 135°. Sa solution alcoolique n'est colorée par le perchlorure de fer qu'après avoir été chauffée au bain-marie pendant quelques minutes.

Analyses. — Subst., 0^{gr},3517; N, 16^{cc},6. (7°, 743,6; N 0/0 5,63 — calculé : C²⁴H²⁴O¹⁰N² (= 510); N 0/0, 5.49 : — Subst., 0^{gr},1582; CO², 0^{gr},3300; H²O; 0^{gr},0983; C 0/0, 56.89; H, 6.95 — calculé : C²⁴H²⁴O¹⁰; C 0/0, 56.63; H, 6.66.

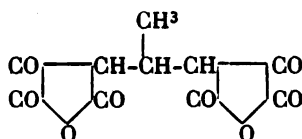
Monosemicarbazone de l'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle + H^2O . — La monosemicarbazone de l'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle se prépare identiquement comme la monosemicarbazone du méthylènebisoxalacétate d'éthyle. On fait agir l'acétate de semicarbazide sur l'éther éthylidènebisoxalacétique en solution acétique, et, par évaporation de la solution au bain-marie dans le vide suivie d'extraction à l'éther, on obtient la semicarbazone cherchée. Recristallisée dans l'eau bouillante, elle fond à 185° . Sa solution alcoolique n'est colorée par le perchlorure de fer qu'après avoir été préalablement chauffée durant quelques instants.

Analyse. — Subst., $0,67, 2266$; N, $17^{\circ}, 2 (8^\circ, 743,8)$; N 0/0, 8.92 — calculé : $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^{14}\text{N}^3 (= 477)$; N 0/0, 8.80.

Saponification de l'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle. — 1° Saponification par l'acide sulfurique concentré :

L'acide sulfurique concentré saponifie facilement à température ordinaire l'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle en le transformant en dianhydride bisoxalacétique correspondant.

Dianhydride éthylidènebisoxalacétique.



On opère exactement comme dans le cas du méthylène-bisoxalacétate en dissolvant l'éther dans une quantité double d'acide sulfurique.

Le dianhydride cristallise au bout de trois ou quatre jours. Dès que le précipité n'augmente plus, on l'essore sur du coton d'amiant et on le lave successivement à l'acide chlorhydrique et au benzène. On le fait ensuite sécher dans le vide sur un dessiccateur à potasse solide. Le rendement atteint environ 70 0/0. Pour le purifier complètement, et par suite de son excessive solubilité dans l'eau même à froid, on ne peut recourir au procédé employé dans le cas du dianhydride méthylènebisoxalacétique. Il est donc nécessaire de partir d'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle recristallisé et, une fois le dianhydride correspondant obtenu, de le broyer avec une petite quantité d'acide chlorhydrique afin d'éliminer toute trace d'acide sulfurique. On l'abandonne ensuite sur un dessiccateur à potasse solide jusqu'à ce qu'un essai à l'azotate d'argent ne

décèle plus de traces d'acide chlorhydrique. Il ne reste plus alors qu'à lui faire perdre l'eau qu'il retient énergiquement. Après une première dessiccation dans le vide sulfurique, on le met à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant.

La constitution de ce dianhydride se démontre aisément à l'aide des dérivés obtenus par l'action successive de l'eau, de l'alcool et de l'aniline.

L'eau en très petite quantité et à froid, semble donner un hydrate, mais d'une solubilité telle qu'il est impossible de l'isoler. A chaud, le dianhydride se dissout instantanément et se décompose en perdant deux molécules d'acide carbonique. Par évaporation au bain-marie dans le vide de la solution obtenue, on obtient l'acide méthylidicétopimélique avec des rendements très satisfaisants.

L'alcool réagit en donnant d'abord un diéther diacide qui perd également deux molécules d'acide carbonique en conduisant au diéther neutre de l'acide méthylidicétopimélique.

Enfin, l'aniline fournit un diphenylamidé qui, au contact de l'eau, perd deux molécules d'acide carbonique avec formation du dianilide méthylidicétopimélique correspondant.

Tous ces faits vérifient absolument la formule que nous avons admise.

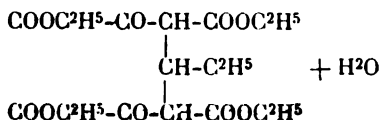
Analyse. — Subst., 0^{gr},2221; CO², 0^{gr},3826; H²O, 0^{gr},0552; C 0/0, 46.98; H, 2.78 — calculé : C¹⁰H⁶O⁸ (= 234); C 0/0, 47.25; H, 2.36.

2° Saponification par les acides étendus :

Les acides étendus saponifient, à l'ébullition, l'éthylidènebis-oxalacétate d'éthyle. On obtient, par perte de deux molécules d'acide carbonique, l'acide β-méthylidicétopimélique correspondant, mais avec un rendement tout à fait médiocre.

III. — Condensation de l'éther oxalacétique avec le propanal.

Propylidènebisoxalacétate d'éthyle hydraté



On mélange 100 gr. (2 mol.) d'éther oxalacétique, 16 gr. (1 mol.) de propanal et 10 gr. d'eau. On ajoute ensuite, en deux ou trois fois, 20 à 30 gouttes de pipéridine, en prenant soin

d'éviter un échauffement trop considérable, mais sans chercher, d'autre part, à maintenir le mélange au-dessous de la température ordinaire. Au bout de quelques heures, le mélange s'épaissit, puis se prend en une masse cristalline généralement colorée en violet. On broie les cristaux obtenus avec de l'alcool refroidi à 0°. On essore et on lave à plusieurs reprises à l'alcool froid. Le rendement varie de 75 à 85 0/0.

Le propylidènebisoxalacétate d'éthyle hydraté recristallise dans l'alcool étendu et possède les mêmes solubilités que ses homologues inférieurs. Le perchlorure de fer ne colore qu'à chaud sa solution alcoolique. Il fond à 118°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1998; CO², 0^{gr},3831; H²O, 0^{gr},1266; C 0/0, 52.29; H, 7.08 — calculé : C¹⁹H³⁰O¹¹ (= 434); C 0/0, 52.50; H, 6.90.

Comme pour l'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle, nous n'avons pu isoler l'éther anhydre correspondant.

La déshydratation semble cependant se faire dès que l'on chauffe à l'étuve à 100° mais elle est accompagnée d'une notable décomposition de l'éther, comme le montrent les pesées régulièrement effectuées. On obtient une huile incristallisable dont les solutions sont colorées en rouge par le perchlorure de fer.

Monophénylhydrazone du propylidènebisoxalacétate d'éthyle + H²O. — On dissout dans l'alcool une molécule de propylidènebisoxalacétate d'éthyle et une molécule de phénylhydrazine. On mélange les deux solutions et la monophénylhydrazone hydratée correspondante se précipite au bout de quelques temps par addition d'une petite quantité d'eau. Cette monophénylhydrazone recristallise facilement dans l'alcool étendu et fond à 129°.

Sa solution alcoolique n'est colorée par le perchlorure de fer qu'après avoir été portée à l'ébullition pendant quelques instants.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3409; N, 16^{cc},9 (19°, 72^{mm},6); N 0/0, 5.55 — calculé : C²⁵H³⁶O¹⁰N⁴ (= 524); N 0/0, 5.34. — Subst., 0^{gr},2024; CO², 0^{gr},4239; H²O, 0^{gr},1216; C 0/0, 57.12; H, 6.72 — calculé : C²⁵H³⁶O¹⁰N⁴; C 0/0, 57.25; H, 6.87.

Monosemicarbazone du propylidènebisoxalacétate d'éthyle + H²O. — Comme pour les homologues inférieurs, on fait réagir l'acétate de semicarbazide sur l'éther propylidènebisoxalacétique en solution acétique. Après avoir laissé reposer deux jours, on évapore la solution au bain-marie dans le vide, on reprend par un peu d'eau, puis par une petite quantité d'éther, et la monosemicarbazone hydratée correspondante se sépare à l'état cristallisé.

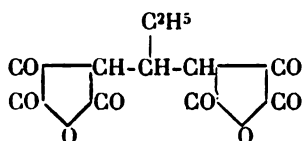
Recristallisée dans l'alcool étendu, elle fond à 160° et sa solution alcoolique n'est également colorée par le perchlorure de fer qu'après avoir été chauffée, au bain-marie, pendant quelques minutes.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 2335$; N, $17^{\text{cc}}, 9$ (12° , 737 mm.), N 0/0, 8.90 — calculé : $\text{C}^{20}\text{H}^{33}\text{O}^{11}\text{N}^3 (=489)$; N 0/0, 8.59.

Saponification du propylidènebisoxalacétate d'éthyle. — 1° Saponification par l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique concentré saponifie le propylidènebisoxalacétate d'éthyle, en le transformant simultanément en dianhydride bisoxalacétique.

Dianhydride propylidènebisoxalacétique.



On dissout, à la température ordinaire l'éther propylidènebisoxalacétique dans le double de son poids d'acide sulfurique concentré, et l'on abandonne la solution sulfurique à elle-même pendant quelques jours. Le dianhydride cristallise peu à peu et on l'obtient très suffisamment pur en le lavant, après essorage sur de l'amiant, à l'acide chlorhydrique concentré, puis au benzène. Il suffit ensuite de le mettre dans le vide sur un dessiccateur à potasse solide. Le rendement atteint 70 0/0.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1981$; CO^2 ; $0^{\text{gr}}, 3552$; H^2O , $0^{\text{gr}}, 0598$; C 0/0, 48.90; H, 3.37 — calculé : $\text{C}^{11}\text{H}^8\text{O}^8 (=228)$; C 0/0, 49.25; H, 2.98.

Le dianhydride propylidènebisoxalacétique jouit de propriétés identiques à celles décrites au sujet des deux homologues inférieurs, et se laisse purifier complètement par le procédé employé dans le cas du dianhydride éthylidènebisoxalacétique. Il fond en se décomposant vers 170° .

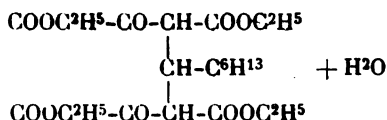
L'eau l'hydrate intégralement et le fait repasser à l'état de tétracide instable. Deux molécules d'acide carbonique se dégagent, et par évaporation au bain-marie dans le vide, on obtient l'acide éthyldicétopimélique avec un rendement presque théorique.

L'alcool conduit par un processus analogue au diéther neutre correspondant de l'acide éthyldicétopimélique, et l'aniline fournit un diphenylamidé instable, qui perd deux molécules d'acide carbonique en donnant le dianilide éthyldicétopimélique correspondant.

2° Saponification par les acides étendus.

Les acides étendus ne saponifient l'éther propylidènebisoxalacétique qu'avec une extrême difficulté. On n'obtient que des quantités tout à fait minimales d'acide éthyldicétopimélique, et sans que l'on puisse arriver, d'ailleurs, à l'isoler à l'état de pureté.

IV. — Condensation de l'éther oxalacétique avec l'œnanthol.

Œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle.

Deux molécules d'éther oxalacétique se condensent avec une molécule d'œnanthol. en présence de pipéridine ou de diéthylamine, et en fournissant l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle hydraté.

On mélange 100 gr. d'éther oxalacétique, 30 gr. d'œnanthol et 10 gr. d'eau. On ajoute ensuite 20 à 30 gouttes de pipéridine en trois ou quatre fois, en évitant tout échauffement trop considérable, mais sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à un mélange réfrigérant. Au bout de peu de temps, le mélange se prend en masse. On broie les cristaux avec de l'alcool froid, on essore et on lave à l'alcool. Le rendement atteint 85-90/0.

L'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle hydraté, recristallisé dans l'alcool étendu, possède les mêmes solubilités que ses homologues inférieurs et fond à 115°. Sa solution alcoolique n'est colorée par le perchlorure de fer, qu'après avoir été chauffée quelques minutes au bain-marie.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1916; CO², 0^{gr},3943; H²O, 0^{gr},1381; C 0/0, 56.12; H, 8.06 — calculé: C²³H³⁸O¹¹; C 0/0, 26.32; H, 7.75.

Comme pour les termes précédents, nous avons dû renoncer à obtenir l'éther anhydre correspondant. L'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle se déshydrate dès qu'on le chauffe à l'étuve à 110°, mais il se décompose simultanément et nous n'avons pu réussir à isoler un produit défini.

Monophénylhydrazoue de l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle + H²O. On dissout respectivement dans l'alcool, une molécule de phénylhydrazine et une molécule d'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle. On mélange les deux solutions et la monophénylhydra-

zone hydratée correspondante se précipite au bout de quelque temps, par addition d'une petite quantité d'eau. Recristallisée dans l'alcool étendu, elle fond à 115-116°. Comme dans le cas des homologues inférieurs, cette monophénylhydrazone, dissoute dans l'alcool, n'est colorée par le perchlorure de fer qu'après avoir été chauffée quelques instants.

Analyse. — Subst., 0^{gr},4104; N, 17^{cc},7 (11°, 765^{mm},6); H 0/0, 5.01 — calculé: C²⁰H¹⁴O¹⁰N² (=580); N 0/0, 4.82. — Subst., 0^{gr},1951; CO², 0^{gr},4282; H²O, 0^{gr},1364; C 0/0, 59.86; H, 7.82 — calculé: C²⁰H¹⁴O¹⁰N²; C 0/0, 60.00; H, 7.50.

Monosemicarbazone de l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle + H²O. — On opère comme dans les cas précédents, en faisant agir l'acétate de semicarbazide en solution dans l'acide acétique, sur l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle, également en solution acétique. Au bout de deux jours, on évapore à sec au bain-marie dans le vide, on reprend par un peu d'eau, puis par une petite quantité d'éther qui dissout la monosemicarbazone hydratée. Cette dernière cristallise par simple évaporation de l'éther et on l'obtient tout à fait pure, par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Elle fond à 153° et sa solution alcoolique n'est colorée par le perchlorure de fer, qu'après avoir été portée à l'ébullition pendant quelques minutes.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1847; N, 12^{cc},6 (11°, 741^{mm},3); N 0/0, 7.90 — calculé; C²⁴H¹¹O¹¹N³ (=547); N 0/0, 7.68.

Saponification de l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle. — 1° Saponification par l'acide sulfurique concentré:

L'acide sulfurique concentré réagit sur l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle, de la même façon que sur les termes précédents et dans des conditions identiques. Sous l'influence d'une saponification et d'une déshydratation simultanées, l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle se transforme en dianhydride.

Dianhydride œnanthylidènebisoxalacétique. — On l'obtient en dissolvant le tétréther bisoxalacétique dans le double de son poids d'acide sulfurique concentré à la température ordinaire. Le dianhydride cristallise au bout de quelques jours. On l'essore sur de l'amiant, on le lave à l'acide chlorhydrique concentré, puis au benzène et on le sèche dans le vide sur de la potasse solide.

Pour l'obtenir à l'état de pureté absolue, on opère comme pour les dianhydrides éthylidène et propylidènebisoxalacétiques. Mais une fois le dianhydride œnanthylidène-isolé et tout à fait exempt

d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, on ne peut songer à le chauffer à l'étuve, pour lui faire perdre les dernières traces d'eau qu'il retient avec une extrême énergie. Il fond en effet à 89-90° et il faut se contenter, dans ces conditions, de le laisser pendant une ou deux semaines dans le vide sulfurique.

Le dianhydride cœnanthylidènebisoxalacétique jouit de propriétés identiques à celles de ses homologues inférieurs. L'eau à froid semble donner naissance à un hydrate intermédiaire, que l'on ne peut isoler par suite de son extrême instabilité. A chaud, le dianhydride se dissout immédiatement en donnant, par perte de deux molécules d'acide carbonique, l'acide β -hexyldicétopimélique correspondant.

L'alcool et l'aniline, par un mécanisme analogue, conduisent finalement au diéther neutre et au dianilide hexyldicétopimélique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1598 ; CO², 0^{gr},3237 ; H²O, 0^{gr},0763 ; C O/O, 55.25 ; H, 5.34 — calculé : C¹⁵H¹⁶O⁸ (=324) ; C O/O, 55.65 ; H, 4.94.

2° Saponification par les acides étendus :

Les acides étendus à l'ébullition ne saponifient pas l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle et l'on n'observe aucun dégagement d'acide carbonique. Nous n'avons pu, par cette méthode, obtenir trace d'acide β -hexyldicétopimélique.

(Institut chimique de Nancy)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 JANVIER 1907.

Présidence de M. A. GAUTIER, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. BALDEYRON, pharmacien, 18, rue d'Angoulême.

Sont nommés membres non résidents :

M. DANÉ (Aristide), chimiste-expert, pharmacien honoraire, 24, rue Leyde, à Toulouse ;

M. BEYS (Constantin), chimiste chez MM. Chalilaos et Kanelopoulos, à Eleusi (Grèce) ;

M. MARCHAND (Marius), pharmacien de 1^{re} classe, directeur technique de la manufacture française d'objets de pansements, à Villefranche-sur-Saône (Rhône) ;

M. MARTINEZ (Alberto-Urcelay), apartado 191, à Merida (Espagne).

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. VILLEDIEU, 14, rue du Lunain, à Paris, présenté par MM. BÉHAL et VALEUR ;

M. AUBOUY, pharmacien de 1^{re} classe, préparateur à l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier, présenté par MM. ARTH et ASTRUC ;

M. BAUME (Georges), licencié ès sciences, chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Paris, 21, rue de la Pompe, présenté par MM. ROUGELET-DELATRE et BILLON ;

M. ROGER, pharmacien de 1^{re} classe, place Louis-XII, à Blois, présenté par MM. TASSILLY et DELÉPINE ;

M^{me} GATIN (Z.), licenciée ès sciences naturelles, préparateur à l'Institut océanographique, 15, rue Laboisière, à Fontenay-aux-Roses, présenté par MM. G. BERTRAND et WEISWEILLER.

MM. A. VERLEY, URBAIN et A. FEJE ont déposé un pli cacheté à la date du 9 janvier 1907.

On procède aux élections :

M. BOUVEAULT est élu président pour l'année 1907.

MM. PASCALIS et HANRIOT sont nommés vice-présidents.

M. BERTRAND (G.) est nommé secrétaire pour deux ans.

MM. A. GAUTIER, MOUREU, HÉBERT, DE LAIRE et LE BEL sont nommés membres du Conseil pour trois ans.

MM. ARTH et BARBIER sont nommés membres du Conseil non résidents pour trois ans.

En conséquence, le Bureau et le Conseil sont constitués de la façon suivante pour 1907 ★

Président d'honneur : M. M. HENRI MOUREU

Président : M. BOUVEAULT.

Vice-Présidents : MM. MOISSAN, FREUNDLER, PASCALIS, HANRIOT.

Secrétaire général : M. A. BÉHAL.

Secrétaire : M. BERTRAND.

Trésorier : M. PETIT.

Archiviste : M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

MM. HALLER,
VALEUR,
DUPONT (J.),
ANDRÉ,
LINDET,
MAQUENNE.

MM. DELÉPINE,
GAUTIER (A.),
MOUREU,
HÉBERT,
DE LAIRE,
LE BEL.

Membres du Conseil non résidents : MM. SCHEURER (A.), DE FORGRAND, ARTH et BARBIER.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

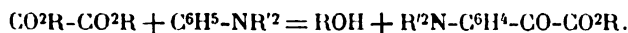
SÉANCE DU MERCREDI 19 DÉCEMBRE 1906.

Présidence de M. GUNTZ, président.

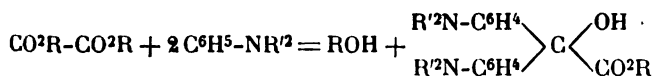
M. GUNTZ communique la suite de ses recherches sur l'action du magnésium sur les oxydes des métaux alcalino-terreux ; il montre que, si à basse température le magnésium réagit sur la chaux, vers 1000° au contraire le calcium décompose la magnésie quantitative-ment en donnant du magnésium pur.

M. Guyot a constaté que les éthers oxaliques jouissent de la propriété de se combiner aux amines aromatiques tertiaires en présence du chlorure d'aluminium, pour donner naissance à une série de produits de condensation plus ou moins avancée, selon les conditions dans lesquelles on opère.

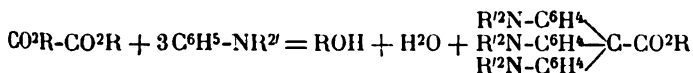
A basse température, en présence d'une faible quantité de chlorure d'aluminium, on obtient d'abord un éther dialcoylamido-phénylglyoxylique :



Cet éther disparaît rapidement et fait place à un produit de condensation plus avancée, un éther tétralcoyldiamidodiphénylglycolique, dès que la température s'élève ou que l'on opère en présence d'une plus grande quantité de chlorure d'aluminium :



Enfin, à plus haute température, en milieu plus concentré et en présence d'un large excès de chlorure, l'éther glycolique disparaît à son tour et on obtient, comme produit ultime de condensation l'éther d'un acide hexalcoyltriamidotriphénylacétique :



Cette facilité de condensation des éthers oxaliques avec les ami-

nes aromatiques tertiaires semble présenter un grand caractère de généralité et M. Guyot l'a observée avec toutes les amines et tous les éthers, sur lesquels il a eu l'occasion d'essayer. Toutefois les rendements, qui sont généralement assez élevés et dépassent 60 0/0 du rendement théorique, sont médiocres, lorsqu'on opère avec l'oxalate de méthyle, par suite sans doute de la grande facilité avec laquelle ce composé s'altère par saponification.

Traité par l'acide sulfurique concentré et chauds ces trois catégories d'éthers perdent une molécule d'oxyde de carbone et donnent *quantitativement* :

Les éthers glyoxyliques ; des acides dialcoylamidobenzoïques $R^3N-C^6H^4-CO^2H$;

Les éthers glycoliques ; des tétralcoyldiamidobenzophénones $R^3N-C^6H^4-CO-C^6H^4-NR^3$;

Les éthers acétiques ; des hexalcoyltriamidotriphénylcarbinoles $(R^3N-C^6H^5)^3 \equiv C-OH$.

Or, ces produits de décomposition sont précisément les termes qui prennent naissance dans l'action du gaz phosgène sur les amines aromatiques tertiaires et qu'on prépare aujourd'hui industriellement par cette méthode. Il en résulte que nous disposons, grâce aux éthers oxaliques, d'un procédé nouveau permettant de préparer ces trois classes de composés sans employer le chlorure de carbonyle, d'un maniement si pénible.

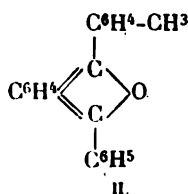
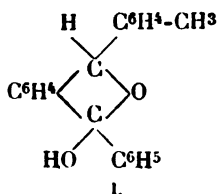
M. Guyot termine cette communication par quelques considérations sur le mécanisme de la formation des colorants du triphénylméthane obtenus comme les acides rosoliques et pararosoliques, les oxaléines et le bleu de diphénylamine par condensation de l'acide oxalique avec les phénols, la résorcine et la diphénylamine.

MM. GUYOT et VALLETTE poursuivent l'étude commencée par l'un d'eux en collaboration avec M. Catel (1) sur les dérivés α -arylés du benzofurfurane et de son hydrure et en décrivent quelques nouveaux représentants.

Par l'action ménagée du bromure de phénylmagnésium sur la monotolylphthalide ils ont obtenu le p.-tolylphényloxy- α . α' -benzo- β . β' -dihydrofurfurane (Form. I), cristaux blancs, sans point de fusion précis, que la chaleur ou mieux les déshydratants transforment par perte d'une molécule d'eau en p.-tolylphényl- α . α' -benzo- β . β' -furfurane (Form. II) ; celui-ci se présente sous forme de feuillets

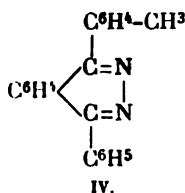
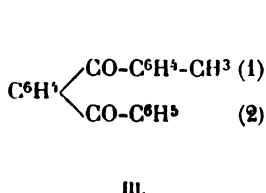
(1) *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 35, p. 531-532 et 1124.

d'un jaune intense, fondant à 88° et solubles avec une fluorescence verte de toute beauté dans la plupart des véhicules organiques.

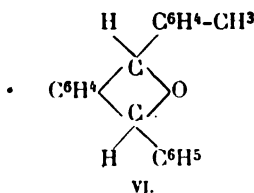
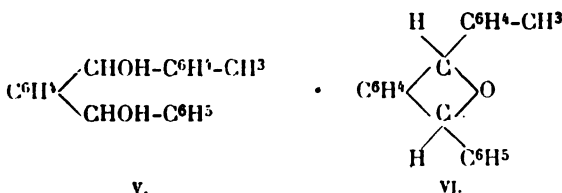


Ce dernier composé, oxydé en solution acétique par le bichromate de sodium, donne le p.-toluylbenzoylbenzène-1.2 (Form. III) cristaux incolores fondant à 139° et solubles en rouge fuchsine dans l'acide sulfurique concentré.

La phthalazine correspondante (Form. IV) fond à 169°. Elle se forme quantitativement par condensation en solution alcoolique de la dicétone précédente avec l'hydrate d'hydrazine.



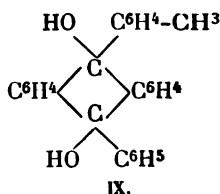
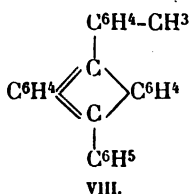
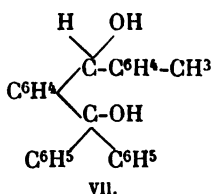
Traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, le p.-toluylbenzoylbenzène 1.2 fixe quatre atomes d'hydrogène et donne le tolhydrylbenzhydrylbenzène 1.2 (Form. V) fondant à 102° qui par déshydratation ménagée fournit le tolylphényl- α . α' -benzo- β . β' -dihydro-furfurane (Form. VI) (PF = 104°).



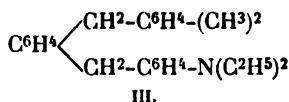
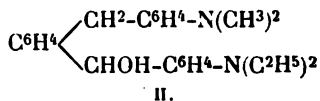
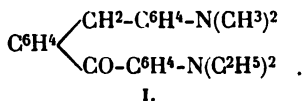
Le même composé dihydrofurfuranique prend encore naissance comme on pouvait le prévoir, par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, du tolylphényl- α . α' -benzo- β . β' -furfurane mentionné plus haut.

En faisant agir un excès de bromure de phénylmagnésium sur

la monophénylphthalide ils ont obtenu un second produit par fixation de deux molécules d'organomagnésien : l'orthotolhydri-triphenylcarbinol (Form. VII) fondant à 182° que l'acide sulfurique concentré et froid transforme par perte de deux molécules d'eau et condensation anthracénique en p.-tolyl-9-phényl-10-anthracène (Form. VIII), cristaux d'un jaune pâle fondant à 189°, solubles dans la plupart des véhicules organiques avec une belle fluorescence violette. Ce carbure, que MM. Guyot et Vallette ont également obtenu par une toute autre voie et dont la constitution se trouve ainsi établie avec certitude, fournit par oxydation en solution acétique par le bichromate de sodium un diol : le p. tolyl-9-phényl-10-diol-9.10-dihydroanthracène (Form. IX) fondant à 212°, soluble comme la plupart des diols actuellement connus avec une belle coloration bleu indigo intense dans l'acide sulfurique concentré.

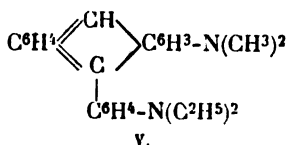
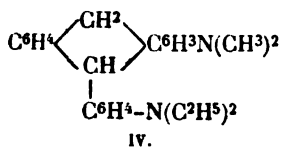


MM. GUYOT et PIGNET, en condensant le chlorure de l'acide diméthylamidoorthobenzylbenzoïque avec la diéthylaniline ont obtenu une nouvelle cétone (Form. I) cristaux jaunes, fondant à 104°, que les réducteurs transforment successivement en hydrol (Form. II), prismes incolores (F = 73°) puis en dérivé méthanique (Form. III) petits cristaux blancs fondant à 57°.



Broyé avec de l'acide sulfurique concentré l'hydrol précédent perd une molécule d'eau et donne un dérivé du phényldihydroanthracène (Form. IV) que les oxydants transforment en dérivé anthracénique proprement dit (Form. V). Ce dernier se présente sous

forme de feuillets jaunes ($PF = 152^\circ$) et ses solutions jouissent d'une fluorescence verte très intense.



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 10. — Remarques au sujet des caractères analytiques du baryum et du strontium ; par M. H. BAUBIGNY.

Dans un mémoire paru dans le numéro du 20 novembre dernier du *Bulletin* [(3) t. 35, p. 1061], Caron et Raquet, à propos de la séparation des trois métaux alcalino-terreux, passent en revue les diverses méthodes de leurs devanciers et en énumèrent les défauts. Ayant traité le sujet, en 1895 (1), au point de vue qualitatif, j'ai eu aussi, à ce propos, ma part dans la critique.

La partie de ma note, sur laquelle porte cette critique, ayant été reproduite par ces auteurs avec un changement de termes qui, à mon avis, en modifie le sens, je la rapporte ici : « Le mélange des trois carbonates insolubles est redissous par l'acide chlorhydrique, qu'on ajoute goutte à goutte et lentement, pour n'avoir qu'un liquide neutre ou sensiblement ; un petit excès d'acide pouvant d'ailleurs être corrigé par l'addition d'une quantité proportionnelle d'acétate alcalin. Dans ces conditions, le bichromate de potassium ne précipite que le baryum, *et tout le baryum*, dont le chromate est insoluble dans l'acide chromique libre ou l'acide acétique très dilués (2). On ne pourrait en milieu neutre, opérer avec le chromate jaune alcalin, qui précipite également les sels de strontium et même ceux de calcium, quand ces derniers sont concentrés. »

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3) t. 13, p. 326. — Sur les caractères analytiques d'un mélange de sels de baryum, strontium et calcium.

(2) C'est par suite d'une erreur typographique que, dans ma note de 1895 dilué a été mis au singulier. Car on sait que le chromate de baryum a un coefficient de solubilité très appréciable, aussi bien dans la solution d'acide chromique à 1 0/0 que dans l'eau acidulée à la même teneur par l'acide acétique.

Il importe de remarquer, disent Caron et Raquet, qu'une solution neutre de chlorure de baryum précipite très incomplètement par le bichromate de potassium, contrairement à ce qu'indique l'auteur. Si l'on veut éliminer complètement le baryum, il y a nécessité absolue d'opérer en présence d'acétate alcalin.

Sur ce point, je suis parfaitement d'accord avec eux, puisque le bichromate ne précipite entièrement le baryum que dans le cas où l'acide du sel n'est pas un acide fort, tel l'acétate, et encore à l'exclusion du cas où il y aurait une proportion importante d'acide acétique libre. Car c'est là, la raison qui m'a fait insister, lors de la redissolution des carbonates, sur le fait de l'addition goutte à goutte de l'acide, de façon à n'avoir qu'une liqueur neutre ou sensiblement, et à éviter ainsi d'avoir ultérieurement trop d'acide acétique libre, écueil sur lequel je reviendrai plus loin, à propos de l'examen de la méthode de MM. Caron et Raquet, pour la séparation du baryum et du strontium. Il y a donc eu méprise de leur part sur le sens donné par eux à mon texte. Car je ferai observer à ces auteurs que, lors de la redissolution d'un précipité par un acide, c'est un fait presque constant qu'il y a emploi d'un léger excès. Si donc la neutralisation de cet excès, dont la valeur absolue est inconnue, est nécessaire, le mieux, selon la pratique aujourd'hui courante en analyse et que je n'avais pas à rappeler, le mieux, dis-je, est d'opérer avec une solution acide de richesse connue, dont on corrige sûrement l'excès en ajoutant une quantité du réactif approprié (ici, d'acétate alcalin) proportionnelle à la quantité d'acide employé. En ne parlant, à la fin, que de l'insolubilité du chromate de baryum dans les acides chromique et acétique très-dilués, aucun doute ne pouvait rester sur le sens de la phrase et sur le processus du mode opératoire indiqué.

D'ailleurs le fait que je recommande, l'emploi du chromate neutre et non du bichromate pour précipiter le baryum dans les solutions salines très étendues des trois métaux alcalino-terreux, aurait dû fixer complètement MM. Caron et Raquet.

J'ai dit en effet p. 329 (*loc. cit.*) : « Supposons donc que la liqueur chargée de sel ammoniac ne renferme que des quantités de baryum, strontium et calcium, de l'ordre des millièmes, en poids par rapport à celui du solvant. Dans ces conditions, le chromate neutre ne précipite ni la chaux ni la strontiane. Si par ce réactif il y a précipité, c'est qu'il y a du baryum. »

Cependant une solution saline de ce dernier métal pour une teneur de 0^{gr},1 de BaCl² + 2H²O dans 100 cc. d'eau précipite par le bichromate, même s'il y a beaucoup de sel ammoniac en pré-

sence ; ce dernier retardant seulement un peu la formation du précipité. Dès lors, si je conseille, pour ces solutions au millième d'avoir recours au chromate neutre de préférence au bichromate, c'est donc que j'avais reconnu que la précipitation du baryum par ce dernier réactif n'était pas parfaite dans le cas d'un sel quelconque, d'où l'impossibilité de rechercher ultérieurement la strontiane par l'acide sulfurique.

Enfin pour montrer à MM. Caron et Raquet qui, « *au lieu de traiter (1) les carbonates des trois métaux par l'acide chlorhydrique et d'en éliminer l'excès par l'addition d'un acétate alcalin, trouvent plus commode de dissoudre immédiatement dans l'acide acétique* », pour montrer, dis-je, que cette pratique ne m'est pas étrangère, si on veut éviter l'usage de l'acétate alcalin, c'est que dans le tableau pour la recherche des bases que j'ai dressé en 1900 pour les élèves de l'Ecole Polytechnique et lithographié à l'École, j'ai spécifié la redissolution des carbonates alcalino-terreux dans *un peu* d'acide d'acétique pour procéder à la recherche et à la séparation du baryum.

Le second point attaqué par Caron et Raquet est relatif au strontium. D'après eux, l'emploi d'une solution faible de sulfate de potassium ne permet pas de déceler de petites quantités de strontium.

Ce réatif, pas plus que la méthode classique basée sur l'emploi du sulfate de chaux, n'a la prétention de donner un résultat quantitatif ; car le mode opératoire, que j'ai proposé, est un simple décalque du procédé au sulfate de chaux. Il en a la même sensibilité, mais pas plus. Seulement l'usage des liqueurs titrées de sulfate de potassium (2^{gr.} 1/2 au litre) ou de sulfate d'ammonium (au 1/500) c'est-à-dire prises à une concentration proportionnelle au coefficient de solubilité du sulfate de chaux, présente l'avantage de permettre la recherche ultérieure du calcium dans le même liquide que celui où on a effectué celle du strontium.

MM. Caron et Raquet ne sauraient donc exiger de cette méthode, plus que leurs devanciers ne lui ont demandé. Et puisque (p. 1065 de leur mémoire), en parlant d'un procédé qu'ils ont utilisé pour séparer le baryum et le strontium, ils trouvent bon d'en dire — « *ce qui serait déjà suffisant pour des exercices d'élèves* » — je leur ferai remarquer que la pratique de la solution de sulfate de chaux ou des sulfates alcalins à la dilution donnée est également suffisante, puisqu'elle a été établie pour le même usage.

(1) Page 1066 de leur mémoire.

Pour terminer, MM. Caron et Raquet me permettront de leur faire à mon tour quelques observations.

Dans la partie de leur mémoire, précédant immédiatement l'exposé de leurs recherches, ces auteurs donnent tout d'abord la solubilité des chromates alcalinoterreux en divers milieux, et j'y relève l'indication suivante : (p. 1064) le chromate de baryum est insoluble dans l'acide acétique et les bichromates alcalins.

Si le chromate de baryum est relativement insoluble dans le bichromate de potassium, il n'en est nullement de même dans l'acide acétique. D'après les tableaux de solubilité, 1 p. de chromate de baryum se dissoudrait dans 3670 p. d'eau acidulée à 1 0/0 de $C^2H^4O^2$, soit 0^{sr},003 dans 11 cc. d'eau acétique au centième. Il suffit, de faire macérer le chromate dans pareil liquide pendant quelques heures, à la température ordinaire en agitant de temps à autre, pour que le liquide se colore en jaune, et précipite alors par l'addition de deux à trois gouttes d'acide sulfurique. D'ailleurs la quantité de chromate de baryum dissoute augmente avec la teneur pour cent en acide acétique.

Il en résulte que si à une solution d'acétate neutre de baryum, où, normalement, le métal est entièrement précipité par le bichromate de potassium, on ajoute au préalable de l'acide acétique, on peut alors ne pas obtenir une précipitation *complète* du baryum par le même réactif.

C'est ce que j'avais constaté déjà, en 1895, par l'expérience que je relève dans mon cahier de notes et que je donne ici.

Ayant préparé 5 solutions identiques renfermant chacune 0^{sr},200 d'acétate neutre $(C^2H^3O^2)^2Ba + H^2O$ dans 200 cc. d'eau et ayant conservé l'une d'elles comme type, j'ai ajouté aux autres de l'acide acétique avec ou sans acétate alcalin, et toutes, ensuite, ont été additionnées d'un même volume (4 cc.) de bichromate de potassium saturé à froid (17°). Après les avoir remuées quelques instants, ces liqueurs furent abandonnées à elles-mêmes pendant 25 minutes, puis filtrées. Finalement chaque filtrat fut traité par quelques gouttes d'acide sulfurique, et le précipité recueilli au bout de quelques heures.

Le tableau ci-joint donne le résumé des divers essais et leurs résultats.

	Acétate de baryum.	Volume liquide.	$C^2H^4O^2$ employé.	$C^2H^3O^2Na + 3H^2O$ ajouté.	$BaSO^4$ recueilli.
(1).....	0 ^{sr} ,200	200 ^{cc}	»	»	0 ^{sr} ,0001
(2).....	0,200	200	1 ^{cc}	»	0,0121
(3).....	0,200	200	1	1 ^{sr} ,500	0,0016
(4).....	0,200	200	2	»	0,0966
(5).....	0,200	200	2	6,000	0,0339

Les faits sont assez nets pour prouver qu'en présence d'acide acétique libre, en quantité appréciable, il reste du baryum en dissolution, et que même de cet acide, il vaut mieux éviter un excès notable, car, si l'addition d'acétate alcalin, dans ce cas également, corrige sensiblement l'influence de l'acide, encore faut-il en employer de fortes proportions pour arriver, *dans les conditions précitées*, à une précipitation presque complète.

Même en chauffant le mélange pendant quelques minutes à 100° (par immersion dans un bain-marie pour éviter la surchauffe des parois) la précipitation du baryum est imparfaite si on n'ajoute pas un poids suffisant d'acétate alcalin et, dans ce dernier cas seulement, on peut obtenir une liqueur ne donnant plus aucun trouble immédiat par l'acide sulfurique et permettant ainsi la recherche ultérieure du strontium. C'est ce que démontrent les résultats des essais suivants, qui ont été maintenus 10 minutes, à 100° après addition de bichromate (4 cc. solution saturée à 17°).

	Acétate de baryum.	Volumé liquide.	C ² H ³ O ² employé.	C ² H ³ O ² Na + 3H ² O ajouté.	BaSO ⁴ recueilli.
(6).....	0gr200	200cc	4cc	»	0gr0169
(7).....	0,200	200	4	0gr500	0,0127
(8).....	0,200	200	2	»	0,0134
(9).....	0,200	200	2	4	0,0006

A l'affirmation de MM. Caron et Raquet (p. 1066) « *qu'un excès d'acide acétique, loin d'être nuisible, favorise la séparation du strontium d'avec le baryum* » il y a donc lieu d'apporter quelques restrictions. Car, si en milieu fortement acétique la précipitation du strontium ne se produit pas, celle du baryum peut devenir incomplète. L'erreur change alors seulement de sens, et désavantageusement au point de vue de la recherche du strontium. C'est pour cette raison que j'ai préféré l'emploi de bichromate en milieu très faiblement acétique et dilué, l'acétate de strontium en liqueur peu concentrée ne précipitant pas par le bichromate, même à chaud.

Ces faits établis, cherchons à donner un corps aux préceptes de Caron et Raquet et à les résumer en des données numériques.

« *Au lieu de traiter, disent ces auteurs, p. 1066, les carbonates par l'acide chlorhydrique, d'évaporer cet acide, ou d'en éliminer l'excès par l'addition d'un acétate alcalin, nous trouvons plus commode de dissoudre immédiatement dans l'acide acétique. D'ailleurs, un excès de cet acide, loin d'être nuisible, favorise la séparation du strontium d'avec le baryum ; on pourra donc sans incon-*

vénient, employer jusqu'à 5 cc. d'acide acétique pour des précipités assez volumineux. La solution obtenue est portée à l'ébullition afin d'éliminer l'anhydride carbonique, puis additionnée d'un excès de chromate d'ammonium acétique (4 à 5 cc. en général sont suffisants); le chromate de baryum précipite dans ces conditions et on l'élimine par filtration... »

Mais qu'est-ce que le chromate d'ammonium acétique ?

Pour préparer le réactif, disent Caron et Raquet, on peut faire une dissolution de chromate d'ammonium à 100/0 et y ajouter 5 0/0 d'acide cristallisable, mais il est plus économique d'employer le bichromate d'ammonium. On en fait dissoudre 100 gr. dans de l'eau distillée, on y ajoute ensuite de l'ammoniaque jusqu'à teinte nettement jaune, — il faut approximativement 70 à 75 cc. d'ammoniaque pure du commerce à 22° B. — On additionne alors de 50 cc. d'acide acétique cristallisable, ce qui reproduit du bichromate et donne de l'acétate d'ammonium, puis on complète à 1 litre avec de l'eau distillée. »

En prenant ces données comme base, il est alors facile de préciser les conditions du mode opératoire de ces auteurs.

D'après les dosages que j'ai effectués sur plusieurs lots d'ammoniaque commerciale dite à 22° B. la teneur en gaz ammoniac a oscillé de 0^{sr},182 à 0^{sr},188 par cent. cube, soit en moyenne 0^{sr},186 (1). En ajoutant au bichromate d'ammonium 50 cc. d'acide acétique cristallisable et 70 à 75 cc. de solution ammoniacale à 22° B, il y a donc un léger excès d'acide acétique, puisque 50 cc. d'acide ($d=1,05$). soit 52^{gr},5, exigeraient 14^{gr},875 de gaz ammoniac ou 80 cc. à la teneur de 0^{sr},186 par cent. cube pour donner l'acétate neutre. La teneur du chromate d'ammonium acétique sera donc de 0^{sr},1 Cr²O⁷(NH⁴)² et de moins de 0^{sr},067 C²H³(NH⁴)O² par cent. cube, avec un peu d'acide acétique libre.

D'autre part, puisque MM. Caron et Raquet indiquent comme quantité suffisante en général, pour ce réactif, un volume de 4 à 5 cc. prenons le maximum, soit 5 cc. Cela fera donc 0^{sr},500 de bichromate et moins de 0^{sr},335 d'acétate. Or ce poids de bichromate ne peut précipiter qu'une quantité de baryum inférieure à 0^{sr},545 qui comporte environ 0^{sr},475 d'acide acétique C²H⁴O² pour former l'acétate.

Si donc, on procède avec 5 cc. d'acide acétique cristallisable, à

(1) Pour la solution ammoniacale ($d=0,925$) à 15°, Lunge donne 0^{sr},18675 de NH³ par cent. cube, et Carius 0^{sr},185. C'est donc en moyenne une teneur de 20 % en poids.

la dissolution des carbonates, que, pour fixer les idées, nous supposons renfermer le poids maximum de baryum qu'on peut précipiter avec 5 cc. de chromate d'ammonium acétique et en outre une quantité équivalente de strontium (1). Ce sera encore un excès de plus de 4 cc. d'acide acétique, qui, après la dissolution, restera à l'état libre, en présence d'un poids d'acétate d'ammoniaque inférieur à 0^{gr},335 c'est-à-dire relativement faible.

Or, d'après le résultat fourni par l'essai (7) du 2^e tableau d'expériences, ce sont là des conditions de milieu peu favorables à la précipitation complète du baryum; d'autant plus que Caron et Raquet en ne donnant aucune indication sur le volume de la solution, laissent indéterminée la richesse pour cent de la liqueur, en tant qu'acide acétique libre.

Paris, décembre 1906.

**N° 11. — Sur l'analyse des minerais de zinc;
par M. J.-A. MULLER.**

On n'envisagera ici que la séparation et le dosage des éléments complètement solubles dans les acides, sans parler du dosage du soufre, ou de la séparation de la silice gélatineuse d'avec le quartz et les silicates insolubles.

La méthode qu'on va indiquer ne serait plus strictement applicable, en présence de quantités un peu notables de fluor ou de phosphore. Mais dans les différents minerais de zinc que j'ai eu l'occasion d'examiner à cet effet : blendes, calamines nobles (concrétions de smithsonite et d'hydrocarbonates de zinc), calamines siliceuses (willémité), je n'ai trouvé ni fluor ni phosphore, ou seulement des traces de ces éléments, toujours inférieures. en ce qui concerne le phosphore, à 1/10.000^e.

Le précipité de sulfures, obtenu en traitant par H²S, en liqueur acide et chaude, la solution chlorhydrique préparée comme il a été dit dans la note précédente, est épuisé par le sulfure de sodium; la solution sulfureuse est acidulée par HCl étendu et le précipité est lavé à l'eau, à l'alcool et avec un mélange formé de parties égales d'alcool, d'éther et de sulfure de carbone pour le débarrasser de soufre. On détache ensuite le précipité du filtre à l'aide de la fiole à alcool, évapore à sec et traite le résidu par l'acide nitrique à 40° B^e, en capsule couverte; on reprend par l'eau, puis, après élimination de la partie soluble, par l'eau régale, à chaud.

(1) Cela correspond à plus de 1 gr. de carbonates.

Finalement, la totalité de la solution est additionnée d'acide tartrique et alcalinisée par l'ammoniaque en excès pour y doser l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien $\text{AsO}_4\text{MgNH}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ qu'on pèse sur un petit filtre taré, après dessiccation, à froid, sur l'acide sulfurique (1). L'eau-mère d'où s'est déposé le précipité contient environ 1 mgr. d'arséniate double par 20 cc. ; on y précipite $\text{As} + \text{Sb}$ par H_2S en liqueur acide, puis on dose l'antimoine à l'état de sulfure, en retranchant du poids trouvé celui correspondant à la trace de As_2S_3 .

La partie des sulfures insolubles dans Na_2S peut renfermer Pb , Cu et Cd ; après traitement par l'acide nitrique dont on élimine l'excès par chauffage, on sépare le plomb par un peu d'acide sulfurique et d'alcool. Le liquide alcoolique est évaporé à sec ; on chasse l'excès d'acide sulfurique en chauffant un peu plus fort, puis on reprend le résidu par un peu d'acide nitrique et étend de façon à obtenir une solution contenant 3,4 0/0 NO_3H libre, d'où l'on sépare le cuivre par l'électrolyse, la capsule en platine, contenant la solution, servant de cathode. Enfin le liquide, après addition d'un peu d'acide sulfurique, est évaporé à sec pour doser le cadmium à l'état de sulfate. Ce sulfate peut contenir une faible trace de plomb et de cuivre et un peu de zinc.

Le liquide acide, séparé des éléments précipitant par H_2S , est porté à l'ébullition pour éliminer le gaz dissous, puis on en précipite $\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Al}$ par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, comme il a été dit dans le mémoire précédent. Finalement, on dissout une dernière fois le mélange des oxydes des métaux précédents dans l'acide chlorhydrique, on fait bouillir pour transformer tout le manganèse à l'état de MnCl_2 qu'on sépare de $\text{Fe} + \text{Al}$ par le succinate d'ammoniaque, en présence d'acétate de sodium, en milieu presque neutre, à chaud. Après 20 heures, on réchauffe vers 90° , filtre après refroidissement et lave le précipité à l'eau pure et à l'eau ammoniacale (2) ; ce précipité est ensuite séché, calciné et pesé. On en sépare l'alumine par fusion avec la potasse, au creuset d'argent (3). Quant au manganèse, on le dose à l'état de Mn_2O_3 , après précipitation par l'eau oxygénée et l'ammoniaque.

(1) En dosant ainsi directement l'arsenic dans $0^{\text{r}},0291 \text{ As}_2\text{S}_3$, correspondant à $0^{\text{r}},0177 \text{ As}$, j'ai obtenu $0^{\text{r}},0682$ d'arséniate double qui m'a ensuite donné $0^{\text{r}},0367$ de pyroarséniate : or, ces deux derniers poids correspondent à $0^{\text{r}},0177 \text{ As}$.

(2) Ce dernier liquide de lavage doit être soumis à l'ébullition pour éliminer l'ammoniaque libre ; on refiltre, s'il se produit un précipité d'alumine.

(3) On pourrait aussi y doser le fer volumétriquement.

Enfin, après séparation des trois métaux précédents, le liquide est porté à l'ébullition pour en chasser l'ammoniaque en excès et en séparer éventuellement encore un peu d'alumine; après refroidissement, on ajoute un peu d'ammoniaque et traite par H^2S pour séparer le zinc qu'on dose à l'état de sulfure. Le calcium se dose ensuite à l'état de sulfate, après précipitation à l'état d'oxalate, et le magnésium, à l'état de pyrophosphate, après précipitation à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Avec un mélange contenant $0^{\text{gr}},0271 \text{ As}^2\text{S}^3$, $0^{\text{gr}},0300 \text{ Sb}^2\text{S}^3$, $0^{\text{gr}},0340 \text{ PbS}$, $0^{\text{gr}},0120 \text{ Cu}^2\text{S}$, $0^{\text{gr}},0268 \text{ CdO}$, $0^{\text{gr}},0236 \text{ Fe}^2\text{O}^3$, $0^{\text{gr}},1047$ alun, $0^{\text{gr}},0155 \text{ Mn}^2\text{O}^4$, $0^{\text{gr}},1066 \text{ ZnO}$, $0^{\text{gr}},0480 \text{ CaCO}^3$, $0^{\text{gr}},0151 \text{ MgO}$, j'ai ainsi trouvé :

Éléments dosés.	Poids mis.	Poids trouvés.
As	$0^{\text{gr}},0163$	$0^{\text{gr}},0165$
Sb	$0,0214$	$0,0232$
Pb	$0,0294$	$0,0288$
Cu	$0,0096$	$0,0094$
Cd	$0,0235$	$0,0237$
Fe	$0,0165$	$0,0167$
Al	$0,0060$	$0,0061$
Mn	$0,0112$	$0,0112$
Zn	$0,0857$	$0,0851$
Ca	$0,0192$	$0,0194$
Mg	$0,0091$	$0,0092$

N° 8. — Sur une méthode extrêmement sensible de précipitation du zinc; par MM. Gabriel BERTRAND et M. JAVILLIER.

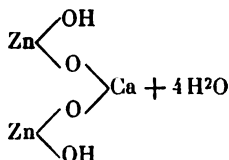
Cette méthode a son origine dans une observation qui a déjà conduit l'un de nous, en 1892, à préparer les combinaisons cristallisées de l'oxyde de zinc avec les métaux alcalino-terreux (1).

En distillant la solution ammoniacale du commerce (environ deux litres) avec de la lessive des savonniers (environ 100 cm^3 .) dans le but d'obtenir de l'ammoniaque bien exempte d'acide carbonique, il s'était formé sur les parois du ballon distillatoire un dépôt cristallin de quelques centigrammes, visible après refroidissement et décantation du liquide.

Ces cristaux, en forme de losanges, très réfringents, donnaient,

(1) G. BERTRAND, sur les zincates alcalino-terreux (*C. R. Ac. Sc.* t. 115 p. 939-941 et 1028; 1892).

quoique bien lavés, une tache bleue quand on les plaçait sur du papier de tournesol rouge humecté d'eau. Par calcination, ils devenaient opaques, de couleur jaune à chaud, blanche à froid. L'analyse y décelait la présence d'eau, de chaux et d'oxyde de zinc, sans acide carbonique. C'étaient des cristaux de zincate de calcium.



D'où provenait le zinc? C'est une question à laquelle il n'avait pas été possible de répondre, en l'absence de résultat positif par l'emploi des procédés ordinaires d'analyse. Il est seulement probable que le zinc provenait de la lessive de soude, car, après évaporation, il eût été facile de le retrouver dans l'ammoniaque.

Il nous a paru y avoir, dans cette production de zincate de calcium la base d'une méthode très sensible de recherche du zinc. Les expériences que nous allons décrire aujourd'hui démontreront l'exactitude de cette prévision.

Lorsqu'on ajoute un excès d'ammoniaque à une solution qui renferme à la fois du zinc et une quantité suffisante de calcium, on obtient, après filtration s'il y a lieu, un liquide limpide, qui, porté à l'ébullition, laisse déposer peu à peu, à l'état microcristallin, du zincate de calcium. Ce précipité, formé au sein d'un liquide renfermant un excès de chaux, est si peu soluble qu'il permet de recueillir et de concentrer, sous un petit volume, le zinc renfermé, même à l'état de traces, dans une grande quantité de liquide.

Supposons, par exemple, qu'on opère sur un demi-litre d'eau contenant moins de 0^{re},001 du métal à retrouver. On y ajoute quelques cent. cubes de lait de chaux étendu ou tout au moins 50 cm³ d'eau de chaux, puis de 10 à 15 0/0 d'ammoniaque concentrée.

On filtre, si cela est nécessaire, et l'on porte le liquide à l'ébullition, qu'on maintient tant qu'il se dégage des vapeurs alcalines.

On laisse refroidir et l'on recueille sur un petit filtre le précipité de zincate souillé de chaux carbonatée. On dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique; on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide et, après avoir repris le résidu par un peu d'eau, on précipite le calcium en milieu fortement ammoniacal à l'état d'oxa-

late. Le zinc reste dans la liqueur; par évaporation et calcination en présence d'acide sulfurique, on le transforme en sulfate que l'on peut peser. Pour vérifier la nature de ce sulfate, on le dissout dans 1 ou 2 cm³ d'eau. L'une des moitiés de la solution donne avec l'hydrogène sulfuré, l'autre avec le ferrocyanure de potassium, les précipités blancs caractéristiques.

Pour réaliser de pareils essais, il est indispensable d'opérer avec des réactifs absolument exempts de zinc.

Nous nous sommes servis d'eau distillée dans un appareil dont le réfrigérant était en argent; la chaux provenait de la calcination du nitrate; l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique avaient été redistillés et recueillis dans l'eau pure; l'oxalate, enfin, recristallisé jusqu'à ce qu'il ne laissât plus de résidu par calcination.

Voici les résultats de quelques unes de nos expériences :

Volumes d'eau. cc.	Poids de zinc		Pour 100.
	introduits. gr.	retrouvés. gr.	
100	0,0100	0,0097	97
100	0,0100	0,0090	90
100	0,0075	0,0070	93
100	0,0050	0,0049	98
100	0,0050	0,0048	96
100	0,0025	0,0022	88
500	0,0010	0,0009	90
100	0,0001	caractérisé (1)	"
200	0,0001	caractérisé (1)	"
500	0,0001	caractérisé (1)	"

Chacune des expériences ci-dessus a été reproduite avec de l'eau distillée sans addition de zinc, en utilisant les mêmes quantités de réactifs.

Ces expériences témoins servaient à vérifier l'absence complète de zinc dans nos réactifs; dans aucune d'elles, nous n'avons obtenu la plus petite trace de précipité, ni avec l'hydrogène sulfuré, ni avec le ferrocyanure de potassium.

Ces expériences témoins étaient encore nécessaires à un autre point de vue.

D'une part, l'oxalate de calcium n'est pas rigoureusement insoluble; la liqueur filtrée, après la séparation de la chaux, devait donc en renfermer une petite quantité qui, après évaporation, cal-

(1) Par les deux réactions de l'hydrogène sulfuré et du ferrocyanure de potassium.

cination du résidu et traitement de celui-ci par l'acide sulfurique, augmentait le poids du sulfate de zinc.

D'autre part, les réactifs : eau, ammoniaque, acide chlorhydrique et oxalate d'ammonium, utilisés dans la dernière partie de l'opération, renfermaient des traces de matières solubles empruntées aux vases de verre dans lesquels on les conservait.

Ces traces de matière s'ajoutaient aussi au sulfate de zinc. Les expériences témoins ont permis de déduire le poids de ces impuretés, d'ailleurs très minime, du résidu pesé comme sulfate de zinc. Les résultats donnés dans le tableau ont subi cette correction.

En résumé, la nouvelle méthode permet de précipiter, d'une manière pour ainsi dire quantitative, le zinc de solutions très étendues, ne renfermant même qu'un cinq-millionième de métal. Encore est-il probable, que ce n'est pas là, la limite de sensibilité de cette méthode.

N° 13. — Recherches sur les dérivés halogénés de l'aldéhyde acétique; par M. P. FREUNDLER.

Divers essais effectués avec le bromacétal (1) m'ont conduit à reprendre l'étude de la bromuration directe de la paralaldéhyde. Cette réaction a été l'objet de recherches nombreuses de la part de divers savants, parmi lesquels il faut mentionner principalement MM. Pinner et Kraemer (2). Toutefois, ces derniers semblent n'avoir eu à leur disposition qu'une paralaldéhyde relativement impure, et ils ont opéré dans des conditions telles, qu'ils n'ont jamais obtenu de produit défini, sauf dans un cas spécial sur lequel je reviendrai tout à l'heure.

J'ai réussi, au contraire, en modifiant le mode opératoire, à obtenir des composés parfaitement définis et ayant pris naissance selon des processus normaux.

Le produit de l'action du brome en excès sur la paralaldéhyde est constitué par l'aldéhyde tétrabromobutyrique



celle-ci s'est formée par fixation d'une molécule de brome sur l'aldéhyde α -dibromocrotonique. $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}=\text{CBr}.\text{CHO}$, résultant de la crotonisation de l'aldéhyde bromacétique; cette dernière

(1) Voy. la Mémoire suivant et C. R., t. 140, p. 794.

(2) Ann. Ch., t. 179, p. 67.

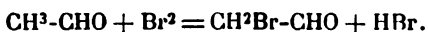
constitue le produit immédiat de la bromuration de la paral-déhyde.

A priori, il paraissait vraisemblable que la chloruration de la paral-déhyde dût conduire à un résultat analogue. Or, MM. Pinner et Kraemer ont obtenu dans ce cas un *dérivé trichloré de l'al-déhyde butyrique* (1), auquel on a assigné depuis la formule $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CCl}_2.\text{CHO}$. Cette différence singulière entre deux réactions que l'on est habitué à considérer comme parallèles, m'a amené à reprendre également l'étude de cette chloruration, pour voir si un changement dans le mode opératoire ne fournirait pas d'autres produits.

Cette fois, cependant, j'ai été obligé de reconnaître l'exactitude des conclusions des savants allemands, et dans aucune condition je n'ai pu isoler de dérivé chloré correspondant à l'aldéhyde tétrabromobutyrique.

En revanche, il m'a été possible de me rendre compte de la cause de cette différence d'action; cette cause réside, d'une part dans les propriétés dissemblables des aldéhydes monochlorés et monobromés, et d'autre part dans le fait que la chloruration de l'aldéhyde ne s'effectue qu'à une température notablement supérieure à celle à laquelle la bromuration a lieu.

En effet, lorsqu'on fait agir dans des conditions convenables de température (-10° à -5°) et d'agitation, une molécule de brome sur une molécule d'aldéhyde acétique polymérisée, on peut transformer celle-ci à peu près intégralement en aldéhyde monobromacétique, l'acide bromhydrique formé restant en dissolution :



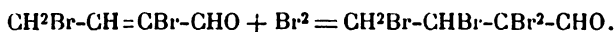
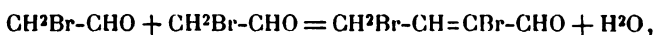
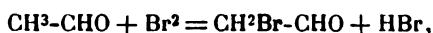
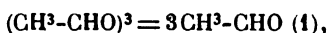
Si on laisse ensuite la température s'élever au-dessus de 0° , la liqueur, primitivement incolore et limpide, commence à se troubler, puis elle s'échauffe spontanément et on observe alors la séparation progressive de deux couches, plus ou moins colorées en brun, et qui sont constituées principalement, l'inférieure par de l'*aldéhyde α -dibromocrotonique*, la supérieure par de l'eau chargée d'acide bromhydrique. La crotonisation n'est toutefois pas totale, et il reste toujours un peu d'aldéhyde bromacétique non transformée.

L'aldéhyde α -dibromocrotonique est un composé fort peu stable, comme l'a signalé déjà M. Pinner, et elle n'a pu jusqu'à présent être isolée en nature. Mais si on la traite par un excès de brome, ou mieux encore si l'on s'arrange pour que la crotonisation se

(1) *Ann. Ch.*, t. 179, p. 31.

fasse en présence de cet excès de brome, on obtient alors l'*aldéhyde tétrabromobutyrique* corps très stable, avec un rendement qui peut atteindre 80 % de la théorie.

En résumé, la bromuration à fond de la paraldéhyde peut être représentée par les 4 équations :

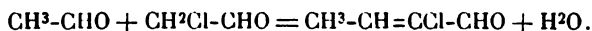


Toute autre est maintenant la marche de la chloruration.

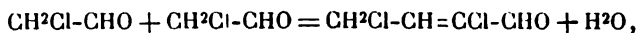
Quand on fait arriver un courant de chlore sec dans de la paraldéhyde refroidie au-dessous de 0°, celle-ci se colore en jaune, mais on n'observe aucune réaction; peu à peu la solution devient saturée et le gaz cesse d'être absorbé. Il est nécessaire pour que la chloruration ait lieu, que la masse soit maintenue à la température ordinaire ou même entre 20 et 25°.

Dans ces conditions, la réaction s'effectue, la liqueur restant incolore ou se décolorant très rapidement, au premier moment du moins. Peu à peu on observe un trouble et la formation de gouttes d'eau, qui disparaissent généralement vers la fin de la réaction.

La crotonisation commence donc cette fois avant que l'aldéhyde soit transformée totalement en dérivé monochloré. Mais cette crotonisation s'effectue, non pas entre deux molécules d'aldéhyde chloracétique, mais bien entre une molécule d'aldéhyde ordinaire et une molécule d'aldéhyde chlorée, et elle donne naissance à l'aldéhyde α -chlorocrotonique :



La condensation normale qui conduirait à l'aldéhyde $\alpha\gamma$ -dichlorocrotonique

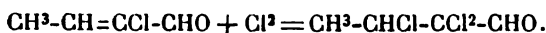


n'a pas lieu, ou du moins, elle ne se produit que dans des proportions tout à fait minimales.

Si l'on continue à faire passer le courant de chlore, ce dernier

(1) La dépolymérisation de la paraldéhyde se fait progressivement à mesure qu'il se forme de l'acide bromhydrique. En fait, la paraldéhyde rectifiée renferme toujours assez d'aldéhyde libre pour que la bromuration commence dès l'addition des premières gouttes de brome.

est fixé par l'aldéhyde α -chlorocrotonique qui se transforme ainsi en aldéhyde $\alpha\beta$ -trichlorobutyrique :



Cette interprétation du processus de la chloruration est appuyée sur les faits suivants qui ont été établis par MM. Pinner et Kraemer (1), puis par MM. Lieben et Zeisel (2) et par M. Natterer (3), et que j'ai vérifiés moi-même de nouveau.

En premier lieu, le produit de la chloruration incomplète de la paraldéhyde est constitué à peu près exclusivement par les trois produits : aldéhyde chloracétique, aldéhyde α -chlorocrotonique, aldéhyde $\alpha\beta$ -trichlorobutyrique.

En second lieu, l'aldéhyde chloracétique ne se crotonise avec elle-même que très difficilement et très incomplètement sous l'influence de l'acide chlorhydrique même concentré et chaud. Au contraire, il suffit de chauffer un mélange d'aldéhyde acétique et d'aldéhyde chloracétique avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour reproduire avec un bon rendement l'aldéhyde α -chlorocrotonique.

En résumé, la différence des résultats obtenus dans la bromuration et la chloruration de la paraldéhyde résulte de ce que : l'aldéhyde est transformée presque totalement en aldéhyde monobromée à une température inférieure à celle de la crotonisation, tandis que la chloruration de l'aldéhyde ne se fait qu'à une température qui est égale ou supérieure à celle à laquelle l'aldéhyde chlorée déjà formée se condense avec l'excès d'aldéhyde acétique pour donner l'aldéhyde α -chlorocrotonique, mais qui est de beaucoup inférieure à la température de crotonisation de l'aldéhyde chloracétique elle-même.

Je dois ajouter d'ailleurs, que la chloruration de la paraldéhyde est en réalité un peu plus complexe que je viens de le dire. Aussitôt qu'il s'est formé de l'eau, le chlore commence à agir comme oxydant, de sorte que l'on obtient en même temps des produits acides; d'autre part, une certaine quantité d'aldéhyde est transformée en chloral. Mais en somme, la majeure partie du produit de la réaction est toujours constituée par le chloral butyrique et par l'aldéhyde chloracétique.

Ayant ainsi éclairci le mécanisme de la chloruration et de la

(1) *Loc. cit.*

(2) *Mon. f. Ch.*, t. 4, p. 533.

(3) *Mon. f. Ch.*, t. 4, p. 540.

bromuration de la paralaldéhyde, j'ai repris l'étude des dérivés halogénés de l'aldéhyde acétique et de leurs produits de condensation; ces corps sont, en effet, à l'exception du chloral et du bromal, encore assez mal connus, et leurs acétals semblent notamment devoir se prêter à un certain nombre de réactions intéressantes. La description de ces recherches que je poursuis actuellement fera l'objet de mémoires ultérieurs.

Je me bornerai, en terminant, à décrire la préparation de l'aldéhyde monochlorée et sa transformation en chloracétal à partir de la paralaldéhyde, et je renverrai pour ce qui concerne la chloruration de la paralaldéhyde en général, au travail de M. Pinner, aux indications duquel je n'ai pas de modifications importantes à apporter.

Chloruration de la paralaldéhyde et préparation du chloracétal. —

Le chloracétal se prépare facilement et avec un rendement assez satisfaisant, en chlorant la paralaldéhyde à une température aussi basse que possible, et en traitant ensuite le produit brut de la réaction par un excès d'alcool absolu.

L'appareil dont je me suis servi pour effectuer la chloruration est analogue à celui qui a été employé pour bromer l'acétal (voy. le mémoire suivant); il suffit de remplacer le tube à brome par un tube adducteur coudé plongeant dans le liquide, et de substituer au tube en U une allonge recourbée à laquelle on adapte un réfrigérant ascendant; ce dernier est destiné à condenser l'aldéhyde entraînée, et doit être muni à son extrémité d'un tube à chlorure de calcium.

Le chlore nécessaire à la réaction a été toujours préparé selon les indications de M. Graebe (1), c'est-à-dire en faisant tomber peu à peu de l'acide chlorhydrique concentré sur du permanganate de potassium (22 gr. de permanganate et 150 cc. d'acide fournissent environ 24 gr. de chlore); le gaz est ensuite lavé dans une petite quantité d'eau, puis séché sur une colonne de ponce sulfurique. Comme tout le chlore n'est pas intégralement absorbé, il est avantageux d'employer un petit excès de permanganate et d'acide.

Voici les conditions dans lesquelles il convient d'opérer pour obtenir le meilleur rendement.

132 gr. de paralaldéhyde sont chlorés à une température comprise entre 20 et 25° en employant 300 gr. de permanganate environ. On a soin de maintenir une agitation énergique, de refroidir extérieurement avec un peu de glace et d'eau et d'exposer,

(1) *D. Ch. G.* t. 35, p. 43.

autant que possible, le ballon à la lumière solaire. Lorsque l'introduction du chlore est achevée, on attend que la masse soit décolorée, puis on remplace le tube adducteur par un tube à brome coudé et on fait couler dans la masse, par l'intermédiaire de ce tube à brome, environ 300 cc. d'alcool absolu. Pendant cette dernière opération il est indispensable de continuer à agiter et de refroidir le ballon dans un mélange de glace et de sel. La chloruration et le traitement par l'alcool doivent autant que possible être effectués dans la même journée; aussi n'est-il pas à recommander d'opérer sur des quantités plus fortes de paraldehyde.

Une fois l'alcool introduit, on abandonne la masse pendant une nuit en laissant peu à peu remonter la température. Au bout de ce temps, le liquide s'est séparé en deux couches, chloracétal et produits chlorés supérieurs d'une part, eau et alcool non combiné d'autre part. On verse le tout dans un grand excès d'eau, on décante l'huile lourde qui se sépare, on la lave à l'eau et à la potasse diluée, on la sèche et on la rectifie d'abord au bain-marie dans le vide, puis à feu nu sous la pression ordinaire. On obtient ainsi environ 120 gr. de chloracétal pur, bouillant à 153-155°. Les liquides aqueux qui surnagent renferment encore des quantités très notables de chloracétal qu'on peut extraire par des épuisements à l'éther. Toutefois, la présence d'alcool dans ces eaux rend ces épuisements assez onéreux en raison de la quantité d'éther qui se dissout, et en pratique il est plus avantageux de laisser perdre le chloracétal dissous, en raison du prix peu élevé des matières premières.

Laboratoire de 2^e année. Institut de chimie appliquée.
Faculté des sciences de Paris.

N° 14. — Recherches sur les dérivés halogénés de l'aldéhyde acétique. Bromuration de la paraldehyde. Préparation et propriétés de l'acétal bromé; par MM. P. FREUNDLER et LEDRU.

MM. Pinner et Kraemer ont étudié l'action du brome sur la paraldehyde dans diverses conditions. Ils ont montré qu'en général, cette réaction donne naissance à des produits noirâtres, à odeur piquante, non distillables sans décomposition; toutefois si l'on dilue la paraldehyde dans l'éther acétique, et qu'on maintienne la température aux environs de 15°, on peut obtenir une certaine quantité d'aldéhyde bromacétique, d'aldéhyde dibromacétique et de bromal, les deux derniers composés ayant seuls pu être isolés.

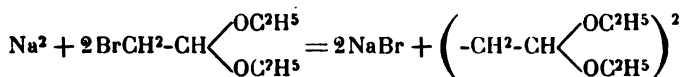
Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi, si l'on s'en tient aux prescriptions des auteurs précités. Mais en changeant le mode opératoire, on arrive fort bien à bromer directement la paraldéhyde, et à obtenir soit l'*aldéhyde monobromée* qui n'a été isolée qu'à l'état d'*acétal*, soit l'*aldéhyde tétrabromobutyrique* mentionnée dans le mémoire précédent.

Nous espérons arriver à préparer également l'aldéhyde bromacétique en nature ainsi que son produit de crotonisation, l'aldéhyde α - γ -dibromocrotonique.

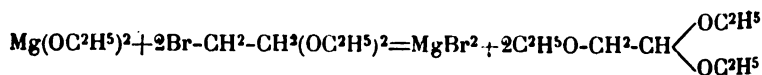
La réaction précédente constitue actuellement le procédé de préparation le plus avantageux du *bromacétal*; toutefois nous, avons également réussi à améliorer sensiblement la méthode de M. E. Fischer (bromuration de l'acétal) en acétalisant après coup l'aldéhyde bromacétique résultant d'une saponification partielle au cours de la bromuration.

Le bromacétal échange assez facilement son brome en milieu alcalin. Il a pu être transformé notamment en oxy-acétal (1), en β -éthoxyacétal (1) et en acétal aldéhydomalonique (2). En revanche il se prête très mal aux réactions en milieu neutre.

C'est ainsi que les métaux, tels que le sodium, le zinc, le magnésium sont incapables dans aucune condition, de provoquer la soudu-
re de 2 résidus acétaliques selon l'équation :



Le magnésium est sans action sur le bromacétal en solution étherée bouillante; mais si l'on chauffe les 2 substances en vase clos vers 100-110°, il se produit une réaction extrêmement violente qui provoque naturellement la rupture de l'appareil. Cette réaction, que l'on peut étudier plus facilement en vase ouvert en l'absence d'éther, est analogue à celle que Wislicenus a observée en chauffant le chloracétal avec du sodium (3). On peut la représenter par les 2 équations :



(1) PINNER, *D. ch. G.*, t. 5, p. 150.

(2) PERKIN, *Chem. Soc.*, t. 75, p. 16.

(3) *Ann. chem.*, t. 192, p. 106.

autrement dit, il se fait de l'éthoxy acétal et de l'oxyde d'éthyle-vinyle.

Nous n'avons pas réussi non plus à souder le résidu acétalique au noyau aromatique en faisant réagir le bromacétal sur le bromure de phénylmagnésium. Il ne se forme pas dans ces conditions de quantité appréciable d'acétal phénylacétique. M. Grignard a obtenu des résultats du même ordre avec le chloracétal, tout en observant qu'une réaction plus complexe peut avoir lieu lorsqu'on se place dans des conditions spéciales (1).

Enfin, nous avons échoué dans nos tentatives de condensation du bromacétal avec l'éther acétylacétique. Si l'on opère au sein du xylène bouillant et en l'absence d'alcool, les matières mises en présence ne réagissent sensiblement pas: si l'on effectue la réaction en présence d'alcool absolu, on n'obtient comme produit défini que de l'éthoxy acétal et de l'acide déhydracétique. Ce résultat est assez surprenant, étant donnée la facilité avec laquelle le bromacétal réagit sur l'éther malonique sodé

Nous n'insisterons pas davantage sur ces essais négatifs qu'il nous a paru néanmoins utile de mentionner.

Préparation du bromacétal à partir de la paraldéhyde.

L'appareil, dans lequel ont été faites les bromurations qui vont être décrites, est représenté sur la figure ci-contre :

Il est constitué par un ballon à large col, fermé par un bouchon de caoutchouc ; ce dernier est percé de plusieurs trous pour laisser passer la tige du tube à brome, celle du thermomètre recourbé, l'extrémité d'un tube à chlorure de calcium et enfin au milieu une cupule circulaire remplie de mercure et au centre de laquelle passe la tige de l'agitateur. Cet appareil peut être utilisé pour des opérations très diverses, notamment pour les bromurations au tribromure de phosphore (2), les chlorurations (3), en un mot pour toutes les réactions qui nécessitent une agitation énergique et l'absence de toute trace d'humidité.

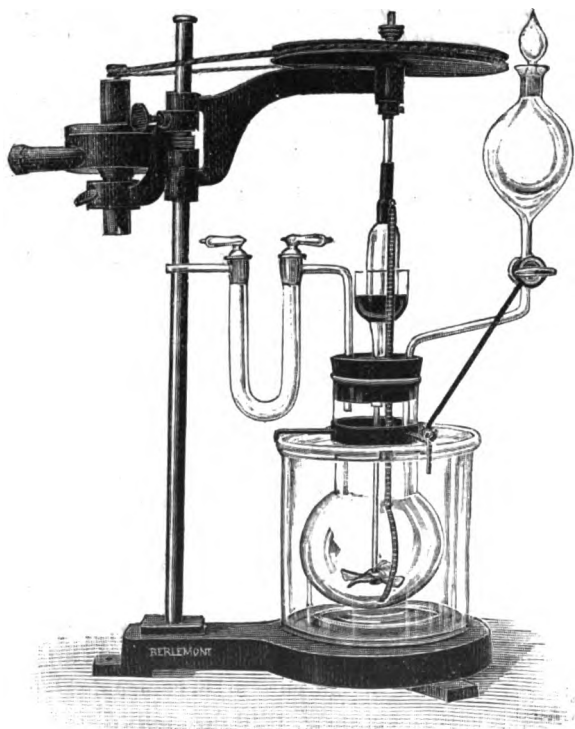
L'appareil étant monté, on introduit dans le ballon 45 gr. de paraldéhyde séchée sur du sulfate de soude et rectifiée, on refroidit extérieurement par un mélange de glace et de sel, puis on fait couler peu à peu 51 cnc. de brome, en ayant soin de maintenir la température entre -10° et -5° . Au commencement de l'opéra-

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 33, janvier.

(2) *C. R.*, t. 141, p. 593.

(3) voy. le mémoire précédent.

tion, la paraldéhyde cristallise, mais dès que la bromuration a commencé elle se liquéfie et le thermomètre descend peu à peu. Tout le brome étant ajouté, on continue à agiter en refroidissant pendant une heure ou deux, puis, lorsque la masse n'est plus que peu colorée, on fait couler dans la masse assez rapidement, mais sans



cesser de refroidir, 200 cmc. d'alcool absolu, et on laisse reposer une nuit. Le produit qui s'est séparé en 2 couches est alors versé dans un excès d'eau, le bromacétal est décanté, additionné d'éther, lavé à l'eau et à la soude diluée, puis séché et rectifié dans le vide. On obtient ainsi de 90 à 100 gr. de bromacétal pur, bouillant à 66-67° sous 18 mm. et à 80-82° sous 27-28 mm., soit 50 0/0 de la théorie.

La même méthode nous a permis de préparer le *bromacétal diméthylque* $\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ avec un rendement moins bon, il est vrai. 45 gr. de paraldéhyde, traitée par 51 cmc. de brome, puis

par 150 cmc. d'alcool méthylique, ont fourni 48 gr. de l'acétal en question. Ce dernier bout à 53°, 5-54° sous 21 mm. et se présente sous la forme d'un liquide très mobile et presque inodore.

Analyse : 0^{gr}.8395 de substance ont fourni 0^{gr}.9374 AgBr : calculé pour C⁴H⁶BrO² : Br 0/0, 47.34 — trouvé 47.51.

Préparation du bromacétal à partir de l'acétal.

M. E. Fischer l'a obtenu environ 50 0/0 du poids de l'acétal en dérivé bromé, en traitant le 1^{er} par le brome en présence de carbonate de chaux.

L'étude des autres produits de la réaction nous a montré qu'il y avait saponification d'une quantité assez notable de bromacétal par l'acide bromhydrique formé ; ce dernier ne réagit en effet pas instantanément sur le carbonate de chaux. En conséquence, nous avons cherché et réussi à améliorer le rendement de M. Fischer en traitant le produit brut de la réaction par de l'alcool bromhydrique, de façon à retransformer en bromacétal une partie de l'aldéhyde bromée.

100 gr. d'acétal ont été introduits dans l'appareil à agitation décrit plus haut, additionnés de 43 gr. de carbonate de chaux, puis de 44 cmc de brome sec. La température a été maintenue vers 0°. Lorsque tout le brome a été ajouté et que l'acide carbonique a cessé de se dégager, on a ajouté d'un seul coup 80 cmc. d'alcool renfermant 2.5 0/0 d'acide bromhydrique, puis on a laissé reposer une nuit. Après traitement à l'eau et à la soude diluée, puis dessiccation, le bromacétal a été rectifié dans le vide. Le rendement en produit pur était de 112 gr. soit de 60 0/0 de la théorie.

Cette méthode est relativement moins avantageuse que la précédente à cause du prix élevé de l'acétal.

Nous décrirons dans un prochain mémoire la préparation et les propriétés de l'aldéhyde tétrabromobutyrique.

(Laboratoire de 2^e année de l'Institut de Chimie appliquée.
Faculté des Sciences de Paris.)

N° 16. — Recherches dans la série du Pyrane (V).

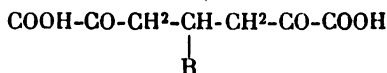
Acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques C⁷H¹⁰-⁶O⁶ ;

par MM. E. E. BLAISE et H. GAULT.

Les acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques s'obtiennent par saponification acide des éthers alcoylidènebisoxalacétiques ou, plus généralement,

(1) E. FISCHER, LANDSTEINER, *D. ch. G.*, t. 25, p. 2551.

par hydratation des dianhydrides correspondants. Dans les deux cas, on obtient des tétracides di- β -cétoniques instables, qui, comme nous l'avons vu, perdent immédiatement deux molécules d'acide carbonique en se transformant en acides dicétopiméliques.

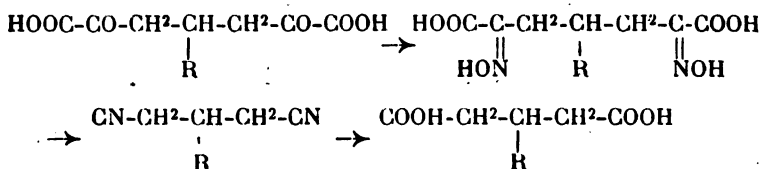


Ces acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques dont aucun terme n'avait été préparé jusqu'à présent, peuvent être rattachés à l'acide pyruvique et nous verrons qu'ils s'en rapprochent en effet par certaines de leurs propriétés.

Les acides dicétopiméliques fournissent directement des sels, mais qu'il semble impossible d'obtenir à l'état de pureté absolue. Dans beaucoup de cas, ils se transforment, dès qu'on essaie de les faire recristalliser, en produits visqueux et ceci n'est pas sans analogie avec ce qu'on observe dans le cas des sels de l'acide pyruvique.

Les éthers se préparent également avec une certaine difficulté. Le mieux est, s'il s'agit d'éthers neutres, de recourir aux dianhydrides bisoxalacétiques correspondants. Les dérivés des fonctions cétones s'obtiennent très facilement, mais la purification en est extrêmement difficile dès que l'on passe aux homologues supérieurs de l'acide dicétopimélique.

Acides β -alcoylglutariques. — La proximité des deux groupements fonctionnels acide et cétone dans la molécule des acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques permet de passer à des acides glutariques β -substitués. Les acides dicétopiméliques fournissent en effet très facilement des diacides $\alpha\alpha'$ -dioximes. Ces dioximes, en présence d'eau bouillante, perdent simultanément deux molécules d'acide carbonique et deux molécules d'eau, en donnant les dinitriles glutariques correspondants, qui se transforment à leur tour en acides glutariques, avec la plus grande facilité.

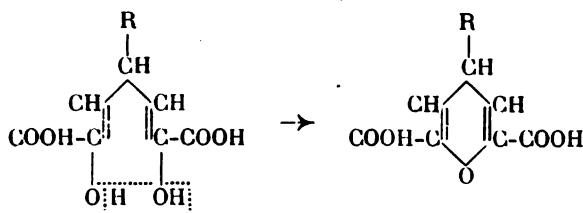


Ces diverses transformations s'effectuent avec des rendements

excellents et leur ensemble constitue un véritable procédé de préparation des acides glutariques β -substitués. Les méthodes employées jusqu'à ce jour, par condensation de l'éther malonique avec les aldéhydes, ne sont pas applicables en effet dans tous les cas, et c'est ainsi que Knœvenagel n'a pu préparer l'acide β -hexylglutarique que nous avons au contraire obtenu avec un rendement tout à fait satisfaisant.

Ces acides glutariques β -substitués sont des corps solides bien cristallisés et fournissent des anhydrides avec une extrême facilité.

Acides γ -pyranedicarboniques. — Les acides dicétopiméliques contenant deux groupes cétoniques en position 1-5 sont susceptibles d'éliminer une molécule d'eau en conduisant à des dérivés immédiats du γ -pyrane.



Ces acides γ -pyranedicarboniques qui, s'obtiennent très aisément, seront étudiés spécialement dans le mémoire suivant.

Nous avons également essayé de préparer des dérivés pyridiques à partir de l'oxime, non plus de l'acide dicétopimélique, mais de son diéther éthylique. En évitant ainsi la transformation en dinitrile glutarique, nous espérons obtenir une fermeture de la chaîne avec production d'un diéther dipicolique. Tous nos essais sont restés sans résultats.

Pour établir la constitution des acides dicétopiméliques, et par suite, de tous les termes qui y conduisent ou bien en dérivent, nous avons eu recours à deux procédés différents. La première méthode repose sur la transformation que nous venons d'exposer des acides dicétopiméliques en acides glutariques. La deuxième méthode consiste dans une hydrogénation et une réduction consécutives. On transforme successivement l'acide dicétopimélique en acide dioxypimélique, puis en acide pimélique.

L'ensemble de ces réactions vérifie d'une façon irréfutable la constitution des acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques.

Acide dicétopimélique.

On le prépare par saponification directe du méthylènebisoxalacétate d'éthyle ou par hydratation du dianhydride méthylènebisoxalacéti ne.

1° On met 100 gr. d'éther méthylènebisoxalacétique en suspension dans un mélange de 200 gr. d'acide chlorhydrique et de 400 gr. d'eau. On fait ensuite bouillir à reflux jusqu'à disparition des gouttelettes huileuses provenant de la fusion de l'éther. Le dégagement gazeux qui se manifeste dès le début de l'opération se ralentit progressivement et si l'on mesure et analyse le gaz recueilli sur la cuve à eau, on constate qu'il est constitué par de l'acide carbonique pur et que le volume dégagé correspond au départ de deux molécules.

La solution chlorhydrique étant devenue limpide, on l'évapore à sec au bain-marie dans le vide. L'acide dicétopimélique cristallise en masse par refroidissement.

2° On dissout le dianhydride dans trois ou quatre fois son poids d'eau. On chauffe à ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, et l'on évapore ensuite la solution à sec au bain-marie dans le vide.

L'acide dicétopimélique brut, obtenu par l'un de ces deux procédés, est redissous à chaud dans une petite quantité d'acide acétique. Il cristallise par refroidissement et il suffit de l'essorer et de le laver à plusieurs reprises avec un mélange refroidi d'acide acétique et d'éther absolu pour obtenir, après élimination de l'excès d'acide acétique à l'étuve, un produit immédiatement utilisable.

L'acide dicétopimélique est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans le benzène. On peut le faire recristalliser dans l'eau par évaporation lente, ou de préférence dans l'éther acétique absolu par addition de quelques gouttes de benzène.

L'acide pur fond en se décomposant à 127°.

Analyses. — Subst., 0^{gr},3470; CO², 0^{gr},5656; H²O, 0^{gr},1299; C 0/0, 44.45; H, 4.49 — calculé : C⁷H⁸O⁶ (=188); C 0/0, 44.68; H, 4.28. — Subst., 0^{gr},5421; NaOH N/2: 11^{cc},3; M, 191 — calculé: M, 188.

αα'-Dicétopimélate de sodium. — On neutralise une solution aqueuse d'acide dicétopimélique par une solution étendue de soude

caustique ou de carbonate de sodium, en maintenant une légère acidité. Le sel neutre correspondant cristallise par évaporation au bain-marie. On le fait facilement recristalliser dans un mélange d'eau et d'alcool.

Analyse. — Subst., $0^{\text{r}}, 7847$; SO^4Na^2 , $0^{\text{r}}, 4822$; Na 0/0, 19.93 — calculé : $\text{C}^{25}\text{H}^6\text{O}^6\text{Na}^2$; Na 0/0, 19.82.

$\alpha\alpha'$ -Dicétopimélate neutre de méthyle. — L'éthérification, au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux ou de l'acide sulfurique, ne permet pas d'isoler l'éther méthylique neutre de l'acide dicétopimélique à l'état de pureté absolue. Nous avons éthérifié directement l'acide en le chauffant simplement avec l'alcool méthylique absolu, au tube de Pfungst, à $140-150^{\circ}$ pendant 8 heures. Il est nécessaire d'employer un assez grand excès d'alcool (environ dix fois la quantité théorique). On évapore ensuite la solution alcoolique au bain-marie dans le vide et l'on reprend à l'éther. Le dicétopimélate de méthyle, peu soluble, se précipite presque immédiatement à l'état solide. Très soluble dans l'alcool, assez peu soluble dans l'éther et le benzène, il recristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole et fond à 62° .

Analyse. — Subst., $0^{\text{r}}, 2345$; CO^2 , $0^{\text{r}}, 4278$; H^2O , $0^{\text{r}}, 1205$; C 0/0, 49.75; H, 5.75 — calculé : $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^6$ ($=216$); C 0/0, 50.00; H, 5.55.

Disemicarbazone du dicétopimélate de méthyle. — On dissout une molécule de l'éther dans une petite quantité d'alcool, et l'on ajoute une solution de deux molécules de chlorhydrate de semicarbazide dans six fois leur poids d'une solution d'acétate de sodium à 20 0/0. On mélange et l'on obtient au bout de quelque temps un précipité de disemicarbazone.

Insoluble dans la plupart des dissolvants organiques, cette semicarbazone recristallise dans un mélange d'acide formique et d'alcool, et fond en se décomposant à $250-251^{\circ}$.

Analys. — Subst., $0^{\text{r}}, 0687$; N, $15^{\text{cc}}, 8$ (22° , $727^{\text{mm}}, 7$; N 0/0, 25.48 — calculé : $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^6\text{N}^6$ ($=332$); N 0/0, 25.33.

$\alpha\alpha'$ -Dicétopimélate neutre d'éthyle. — De même que pour l'éther méthylique, les méthodes habituelles d'éthérification ne donnent que des résultats tout à fait médiocres dans le cas de l'éther éthylique.

Nous avons successivement éthérifié par l'acide chlorhydrique gazeux et par l'acide sulfurique, et nous n'avons obtenu dans les deux cas qu'un produit différent du dicétopimélate d'éthyle et qui

semble être, comme l'indiquent les résultats analytiques, un mélange de l'éther normal et d'un autre éther plus riche en carbone.

Après plusieurs essais infructueux d'éthérification à partir des dicétopimélates de potassium et d'argent, d'une part, et d'iode d'éthyle d'autre part, nous avons eu recours au même procédé qui nous avait permis de préparer l'éther méthylique neutre. Nous avons éthérifié directement l'acide dicétopimélique en le chauffant avec un grand excès d'alcool éthylique absolu au tube de Pfunst à 150° pendant 8 heures. Il suffit de chasser l'alcool au bain-marie dans le vide et de reprendre à l'éther. Après lavage au bicarbonate de potassium et évaporation de la solution éthérée, on obtient finalement un produit liquide qui, distillé dans un bon vide et même dans le vide absolu, se décompose toujours partiellement. Nous avons jugé préférable, dans ces conditions, de ne pas le soumettre à la rectification, et ceci explique pourquoi les résultats analytiques sont légèrement au-dessous des nombres théoriques. Le procédé d'éthérification à partir du dianhydride méthylènebisoxalacétique est de beaucoup préférable à ceux que nous venons de décrire.

Il suffit de dissoudre le dianhydride dans deux ou trois fois la quantité théorique d'alcool absolu et, après avoir chauffé le mélange huit à dix heures au bain-marie à reflux, de séparer l'éther formé en versant la solution alcoolique dans de l'eau glacée. On obtient immédiatement le dicétopimélate neutre d'éthyle.

Analyse. — Subst., 0^{gr},5072; CO₂, 0^{gr},5072; H₂O, 0^{gr},1578; C O/O, 53.61; H, 6.84 — calculé : C¹¹H¹⁸O⁶ (= 244); C O/O, 54.09; H, 6.84

Disemicarbazone de l'ax'-dicétopimélate d'éthyle. — On dissout une molécule de dicétopimélate d'éthyle dans l'alcool et deux molécules de chlorhydrate de semicarbazide dans six fois leur poids d'acétate de sodium à 20 O/O. On mélange les deux solutions et l'on obtient immédiatement un précipité constitué par la semicarbazone du dicétopimélate d'éthyle.

Cette semicarbazone est insoluble dans les dissolvants organiques habituels. Elle recristallise dans un mélange d'acide formique et d'alcool en petits cristaux très fins fondant en se décomposant vers 250°

Analyse. — Subst., 0^{gr},0942; N, 19^{cc},5 (17°,5, 728^{mm},6); N O/O, 23.66. — calculé : C¹³H²²O⁶N⁶ (= 328); N O/O, 23.46.

Diphénylhydrazone de l'ax'-dicétopimélate d'éthyle. — On ajoute à une solution alcoolique de dicétopimélate d'éthyle, deux

molécules de phénylhydrazine dissoutes également dans l'alcool. La diphénylhydrazone de l'éther se précipite par addition d'une petite quantité d'eau. Par recristallisation dans l'alcool étendu, on obtient des aiguilles jaunes fondant à 147°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1768; N, 21cc. (16°, 731^{mm}.1); N O/O, 13.50 — calculé : C²³H²⁸O⁶N⁴ (= 414); N O/O, 13.52

Dioxime de l'αα'-dicétopimélate d'éthyle. — Le chlorhydraté d'hydroxylamine réagit avec la plus grande facilité sur le dicétopimélate d'éthyle en fournissant la dioxime correspondante. En opérant en milieu hydroalcoolique, la dioxime se précipite au bout de peu de temps et recristallise facilement dans l'alcool étendu (PF : 144°).

Analyse. — Subst., 0^{gr},2042; N, 18cc. (9°, 730^{mm}.7); N O/O, 10.26. — calculé : C¹¹H¹⁸O⁶N² (= 274); N O/O, 10.21.

Anhydride dicétopimélique. — On fait bouillir à reflux au bain-marie, un mélange d'acide dicétopimélique et de chlorure d'acétyle en excès (environ trois fois le poids d'acide) jusqu'à dissolution complète.

On chasse le chlorure d'acétyle au bain-marie ou de préférence à température ordinaire dans le vide. On obtient un résidu liquide indistillable, que l'on purifie par plusieurs redissolutions dans l'éther absolu suivies de reprécipitations par l'éther de pétrole. On recommence jusqu'à ce que l'odeur de chlorure d'acétyle ait complètement disparu.

Nous n'avons pu isoler cet anhydride à l'état de pureté et par suite en faire l'analyse. Nous avons déterminé sa constitution à l'aide de ses propriétés principales.

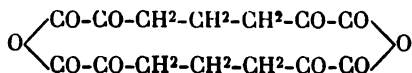
Sous l'influence de l'eau, on obtient, comme il était aisé de le prévoir, l'acide dicétopimélique que nous avons caractérisé par son point de fusion.

Par ébullition avec un accès d'alcool éthylique absolu au bain-marie à reflux pendant 8 heures, on obtient non pas l'éther acide dicétopimélique comme on pouvait s'y attendre, mais bien l'éther neutre que nous avons caractérisé par sa semicarbazone et par sa phénylhydrazone.

De même l'aniline ne donne pas le phénylamidé de l'acide dicétopimélique, mais bien le dianilide neutre correspondant, que nous avons facilement identifié au dianilide obtenu directement à partir du dianhydride méthylènebisoxalacétique.

Ces deux dernières réactions permettent, d'attribuer à l'anhydri-

de dicétopimélique une formule polymoléculaire telle que la suivante, par exemple :



Dianilide dicétopimélique. — Nous l'avons obtenu par deux procédés différents :

1° On dissout une molécule d'anhydride dicétopimélique dans l'éther absolu et l'on ajoute à la solution un peu plus de deux molécules d'aniline dissoutes également dans l'éther absolu. On observe un échauffement notable et l'on obtient un précipité abondant constitué par le dianilide dicétopimélique.

2° On dissout respectivement une molécule de dianhydride méthylènebisoxalacétique et deux molécules d'aniline dans l'éther acétique absolu. On mélange les deux solutions et après addition d'une petite quantité d'eau, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tout l'éther acétique ait été éliminé et qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique.

Le dianilide dicétopimélique se prend presque immédiatement en masse.

Très peu solubles en général dans les dissolvants organiques, les cristaux obtenus sont redissous dans une grande quantité de benzène à l'ébullition. Par refroidissement, on obtient de petites aiguilles d'aspect cotonneux, insolubles dans le bicarbonate de potassium et fondant à 192-193°.

Analyses. — Subst., 0^{gr},2307, 0^{gr},1896; CO², 0^{gr},5704; 0^{gr},4681; H²O, 0^{gr},1171; 0^{gr},0876; C/O, 67.48; 66.33; H, 5.67; 5.17. — calculé : C¹⁹H¹⁸O⁴N² (= 338); C/O, 67.45; H, 5.32. — Subst., 0^{gr},2835; 0^{gr},1953; N, 17^{cc},1 (19°, 723^{mm}.3); 14^{cc},8 (6°, 733,4); N/O, 7,98. 8.14 — calculé : C¹⁹H¹⁸O⁴N², N/O, 8.27.

Disemicarbazone αα' dicétopimélique + 2H²O. — On dissout une molécule d'acide dans l'eau et deux molécules de chlorhydrate de semicarbazide dans six fois leur poids d'acétate de sodium à 200/0. On mélange les deux solutions et l'on observe la formation d'un abondant précipité constitué par la disemicarbazone dicétopimélique.

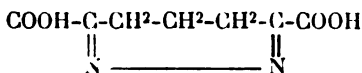
Les cristaux obtenus sont solubles dans le bicarbonate de potassium et insolubles dans presque tous les dissolvants organiques. On peut toutefois les faire recristalliser dans un mélange d'acide formique et d'alcool et avec plus de facilité dans l'eau bouillante. Ils fondent en se décomposant vers 210°.

Analyses. — Subst., 0^{gr},1036; 0^{gr},0846; N, 22^{cc},8 (18°, 735^{mm},4); 18^{cc},8 (19°, 734); N O/O, 24,63. 25,00 — calculé : C⁹H¹⁴O⁶N⁶ + H²O (= 338); N O/O, 24,85. — Subst., 0^{gr},3278; Perte à 110°, 0^{gr},0345; H²O O/O, 10,52 — calculé : 10,65. — Subst., 0^{gr},0836; N, 21^{cc}, (19°, 722^{mm},4); N O/O, 27,91 — calculé : C⁹H¹⁴O⁶N⁶ (= 302); N O/O, 27,81.

Diphénylhydrazone-αα'-dicétopimélique. — La diphénylhydrazone dicétopimélique s'obtient très facilement en faisant agir, en solution hydroalcoolique, deux molécules de phénylhydrazine sur une molécule d'acide dicétopimélique. On obtient au bout de peu de temps un précipité jaune recristallisant dans l'alcool étendu et constitué par la diphénylhydrazone cherchée. Elle se présente sous forme d'aiguilles jaunes solubles dans le bicarbonate de potassium et fondant en se décomposant vers 130°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1173; N, 15^{cc},6 (17°, 740^{mm},3); N O/O, 15,25 — calculé : C¹⁹H²⁰O⁴N⁴ (= 368); N O/O, 15,20

Azine dicétopimélique



On fait agir l'acétate d'hydrazine sur l'acide dicétopimélique. Pour le préparer, on étend légèrement d'eau la solution commerciale d'hydrate d'hydrazine et on neutralise exactement par l'acide acétique.

En ajoutant la quantité théorique de cette solution d'acétate à la solution aqueuse de l'acide dicétopimélique, on obtient immédiatement un précipité abondant constitué non par la dihydrazone correspondante, mais bien par l'azine dicétopimélique, résultant de l'action d'une seule molécule d'hydrazine sur une molécule d'acide dicétopimélique. Quelle que soit la quantité d'acétate d'hydrazine employée, nous n'avons jamais pu isoler que ce dérivé. On obtient de petites aiguilles solubles dans le bicarbonate de potassium et qui, recristallisées dans l'alcool étendu, fondent en se décomposant vers 210°.

Analyses. — Subst., 0^{gr},1944; CO², 0^{gr},3260; H²O, 0^{gr},0817; C O/O, 45,73; H, 4,70 — calculé : C⁷H⁸O⁴N² (= 184); C O/O, 45,65; H, 4,35 — Subst., 0^{gr},1480; N, 20^{cc},3 (21°, 738,1); N O/O, 15,46 — calculé : C⁷H⁸O⁴N²; N O/O, 15,21. — Subst., 0^{gr},2049; NaOH N/2 : 5^{cc},5; M, 182 — calculé : 184.

Dioxime-αα'-dicétopimélique. — L'hydroxylamine libre ne semble pas donner avec l'acide dicétopimélique de produit bien défini.

A l'état de chlorhydrate, au contraire, elle fournit immédiatement la dioxime dicétopimélique correspondante. Il suffit de dissoudre dans l'eau, en proportions théoriques, l'acide dicétopimélique et le chlorhydrate d'hydroxylamine et de mélanger les deux solutions. La dioxime se précipite lentement, très bien cristallisée. Les cristaux obtenus sont très solubles, en général, dans les dissolvants organiques et nous n'avons pu les purifier par recristallisation, par suite de leur instabilité. Nous nous sommes contenté de partir de matières premières pures et de laver abondamment à l'eau le précipité obtenu.

Cette dioxime dicétopimélique, peu stable en présence d'eau à l'ébullition, fournit facilement le dinitrile correspondant. Elle fond en se décomposant à 175°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1993; N, 23^{cc}, 4 (18°, 721.2); N 0/0, 13.07 calculé: C⁷H¹⁰O⁶N² (= 218); N 0/0, 12.85.

Connu bien antérieurement à notre travail (1), le dinitrile glutarique s'obtient très aisément, à partir de la dioxime dicétopimélique, qu'il suffit de faire bouillir avec environ trois fois son poids d'eau. La dioxime se dissout, en même temps que l'on observe un dégagement d'acide carbonique correspondant à deux molécules. On évapore la solution aqueuse au bain-marie dans le vide, et l'on obtient un résidu liquide constituant le dinitrile glutarique.

On peut le préparer directement à partir de l'acide dicétopimélique, en se contentant de faire agir le chlorhydrate d'hydroxylamine dans les conditions indiquées et de faire bouillir la solution obtenue, sans qu'il soit nécessaire d'isoler la dioxime formée. Dès que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on évapore au bain-marie dans le vide, et l'on reprend par une petite quantité de chloroforme le résidu d'évaporation. On élimine ainsi le chlorhydrate d'hydroxylamine n'ayant pas réagi, et il ne reste plus qu'à chasser le chloroforme et à distiller. Le dinitrile glutarique passe conformément aux indications de la littérature chimique à 162° sous 25 mm.

On saponifie le dinitrile glutarique par la potasse alcoolique à 50 0/0. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac ait cessé complètement, on épuise à l'éther pour éliminer les produits neutres solubles et l'on acidifie par l'acide sulfurique étendu. On reprend à l'éther, et, par évaporation, on obtient l'acide glutarique à l'état solide. On le purifie par re-

(1) HENRY, *Bull. Soc. Chim.*, t. 43, p. 618. — PERKIN, *Chem. Soc.*, t. 55, p. 702; 1889.

cristallisation dans le benzène et l'acide pur ainsi obtenu fond à 98°-99°.

L'identification a été complétée aisément par transformation en anhydride et acide phénylaminé.

Acide dioxypimélique



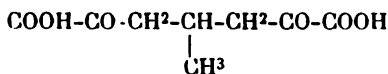
Dans le but de démontrer la constitution de l'acide dicétopimélique, nous avons tenté, par deux réductions successives, de le transformer en acide pimélique.

Nous avons à cet effet dissous 20 gr. d'acide dicétopimélique, et ajouté peu à peu à la solution environ quatre fois la quantité théorique d'amalgame de sodium à 40/0.

La réduction terminée, nous avons concentré au bain-marie dans le vide et précipité l'excès d'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Le liquide obtenu, évaporé à sec, nous a donné un résidu constitué par un mélange d'huile et de cristaux de chlorure de baryum. En reprenant par un mélange d'alcool et d'éther, nous avons obtenu finalement un résidu visqueux, incristallisable et constituant, sans aucun doute, l'acide dioxypimélique. Toutes les tentatives faites, en vue de le purifier à l'aide de ses dérivés immédiats, sont restées sans résultats. Nous n'avons pu isoler aucun de ses sels ou de ses éthers à l'état de pureté absolue.

Nous avons alors réduit l'acide dioxypimélique brut au moyen d'acide iodhydrique et de phosphore. Après avoir fait bouillir le mélange pendant environ 15 heures, nous avons chassé l'acide iodhydrique au bain-marie dans le vide en rajoutant de l'eau jusqu'à élimination complète de l'acide. Le résidu solide obtenu a été dissous dans l'acide acétique, puis traité par quatre fois la quantité théorique de zinc. La réduction terminée, nous avons éliminé le zinc par l'acide sulfurique et après évaporation à sec de la solution obtenue, nous avons repris à l'éther. Nous avons finalement obtenu un produit cristallisé, soluble dans l'éther à froid, dans l'eau à l'ébullition et que son point de fusion 103°-104°, nous a fait reconnaître pour de l'acide pimélique.

II. — *Acide β -méthyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélique.*



L'acide β -méthyldicétopimélique se prépare par saponification directe de l'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle ou bien, et c'est de

beaucoup le procédé le plus avantageux, par hydratation du dianhydride éthylidènebisoxalacétique.

1° La saponification de l'éther éthylidènebisoxalacétique se fait déjà beaucoup plus difficilement que dans le cas de l'éther méthylènebisoxalacétique. Nous nous sommes, après de nombreux essais, arrêté au mode de préparation suivant : on met en contact pendant trois ou quatre jours, à température ordinaire, des poids égaux d'éther éthylidènebisoxalacétique et d'acide chlorhydrique concentré, et, après avoir dilué le mélange d'une quantité d'eau égale à celle de l'acide, on chauffe à ébullition modérée en recueillant le gaz qui se dégage. L'éthylidènebisoxalacétate d'éthyle fond, puis se dissout peu à peu. Au bout d'une heure, après avoir recueilli environ 70 0/0 de l'acide carbonique théorique, on évapore la solution à sec au bain-marie dans le vide et l'on rajoute de l'eau à plusieurs reprises en évaporant à nouveau jusqu'à élimination complète de l'acide chlorhydrique. On obtient finalement un résidu visqueux que l'on reprend par une petite quantité d'acide acétique. Au bout de quelques jours, l'acide méthylidicétopimélique commence à cristalliser.

2° On dissout simplement le dianhydride éthylidènebisoxalacétique dans environ trois fois son poids d'eau et l'on chauffe à ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique.

On évapore ensuite la solution au bain-marie dans le vide.

Le résidu obtenu cristallise par refroidissement et se prend rapidement en masse.

L'acide méthylidicétopimélique ainsi préparé se purifie par des cristallisations répétées dans l'acétate d'éthyle absolu où il est peu soluble à froid. On obtient ainsi de petits cristaux très solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'éther acétique et le benzène, et fondant en se décomposant à 140°.

Analyses. — Subst., 0^{gr},2166; CO₂, 0^{gr},3753; H₂O, 0^{gr},1022; C 0/0, 47.20; H, 5.27 — calculé : C⁸H¹⁰O⁶ (= 202); C 0/0, 47.50; H, 4.95. — Subst., 0^{gr},3814; NaOH N/2, 7^{cc},5; M, 202.

β-Méthyl-αα'-dicétopimélate de méthyle. — On le prépare très facilement à partir du dianhydride éthylidènebisoxalacétique qu'il suffit de dissoudre dans un excès d'alcool méthylique absolu, en chauffant ensuite la solution pendant sept à huit heures au bain-marie à reflux. On verse la solution alcoolique sur de la glace et l'éther se sépare immédiatement.

On isole finalement un produit liquide qui, distillé à plusieurs

reprises dans le vide, passe entre 172° et 176° sous 15 mm. et qui est constitué par le méthyl-dicétopimélate neutre de méthyle.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2188; CO₂, 0^{gr},4188; H₂O, 0^{gr},1262 : C 0/0, 52.20; H, 6.45 — calculé : C¹⁰H¹⁴O⁶ (= 230); C 0/0, 52.17; H, 6.10.

Dianilide β-méthyl-αα'-dicétopimélique. — On dissout une molécule de dianhydride éthylidènebisoxyalacétique et deux molécules d'aniline dans l'acétate d'éthyle absolu. On mélange les deux solutions et, après avoir ajouté une petite quantité d'eau, on chauffe au bain-marie jusqu'à évaporation complète de l'éther acétique. Dès que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on reprend à l'éther et, par simple évaporation de la solution étherée, le dianilide peu soluble se précipite. Recristallisé dans l'alcool bouillant, il fond à 135° et est complètement insoluble dans le bicarbonate de potassium.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2283; N, 15^{cc},7 (20, 740.2); N 0/0, 7.80 — calculé : C²⁰H²⁰O⁴N² (= 352); N 0/0, 7.95.

Disemicarbazone-β méthyl-αα'-dicétopimélique. — On dissout l'acide dans l'eau et le chlorhydrate de semicarbazide dans six fois son poids d'acétate de sodium à 20 0/0. On mélange les deux solutions et la disemicarbazone se précipite immédiatement. Peu soluble dans la plupart des dissolvants organiques, elle recristallise dans l'eau bouillante, et fond en se décomposant vers 210°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1082; N, 24.4 (13°, 748.7); N 0/0, 26.52; — calculé : C¹⁰H¹⁶O⁶N⁶; N 0/0, 26.51.

Dioxime β-méthyl-αα'-dicétopimélique. — On dissout l'acide et le chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'eau et on mélange les deux solutions. Au bout de quelques heures, la dioxime commence à cristalliser. Pour l'obtenir absolument pure, il est nécessaire, les essais de recristallisation ne donnant aucun résultat, de partir d'acide et d'hydroxylamine pure et de laver abondamment à l'eau le précipité obtenu.

La dioxime méthyl-dicétopimélique, dissoute dans l'eau à l'ébullition, perd deux molécules d'acide carbonique et deux molécules d'eau en donnant le dinitrile β-méthylglutarique correspondant.

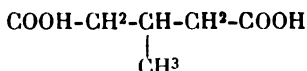
Analyse. — Subst., 0^{gr},1687; N, 18^{cc},2 (18°, 735.4); N 0/0, 12.24 — calculé : C⁸H¹²O⁶N² (= 232); N 0/0, 12.06.

Dinitrile β-méthylglutarique. — On chauffe à l'ébullition, soit la solution aqueuse de la dioxime β-méthyl-αα'-dicétopimélique,

soit le mélange d'acide méthylidicétopimélique et de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans l'eau. Dès que le dégagement d'acide carbonique résultant de la décomposition de la dioxime a cessé, on sature la solution refroidie de sulfate d'ammoniaque et l'on épuise à l'éther à plusieurs reprises. Par évaporation de l'éther, on obtient un liquide bouillant à 140° sous 10 mm. et qui est constitué par le dinitrile β -méthylglutarique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},0878; N, 19^{cc},8 (12°, 734.1); N 0/0, 26.09 — calculé : C⁸H⁸N² (= 108); N 0/0, 25.32.

Acide β -méthylglutarique (1)



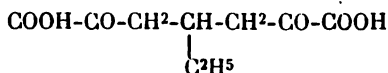
On hydrate le dinitrile en le chauffant au bain-marie avec une solution alcoolique de potasse, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac ait complètement cessé. On élimine les produits neutres solubles par un premier épuisement à l'éther et l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique étendu. On reprend de nouveau à l'éther et, par évaporation, on obtient l'acide β -méthylglutarique cristallisé. On peut le purifier en le faisant recristalliser dans un mélange de chloroforme et de sulfure de carbone. Il fond à 86°.

Anhydride β -méthylglutarique (1). — On chauffe l'acide avec deux ou trois fois le poids théorique d'anhydride acétique pendant environ une demi-heure et l'on distille ensuite. L'anhydride passe à 145° sous 10 mm. et se prend en masse par refroidissement. Recristallise dans le sulfure de carbone, il fond à 41°.

Phénylamide β -méthylglutarique. — On dissout l'anhydride et l'aniline dans le benzène et l'on mélange les deux solutions. Le phénylamidé correspondant se sépare peu à peu à l'état solide et, recristallisé dans le benzène, fond à 117°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3252; N, 17^{cc},6 (16°, 743^{mm},9; N 0/0, 6.26 calculé : C¹²H¹⁵O³N (= 221); N 0/0, 6.33.

III. — *Acide β -éthyl α' -dicétopimélique*



L'acide β -éthyl- α' -dicétopimélique, que l'on pourrait théoriquement préparer de la même façon que les termes inférieurs de la

(1) KOMMENOS, *Lieb. Ann.*, t. 218, p. 150; 1883. — KNEVENAGEL, *D. ch. G.*, t. 31, p. 2588; 1898.

(1) KOMMENOS, *Lieb. Ann.*, t. 218, p. 150, 1883.

série, par la saponification directe du propylidènebisoxalacétate d'éthyle, ne peut s'obtenir en réalité qu'à partir du dianhydride propylidènebisoxalacétique correspondant.

Le dédoublement acide du propylidènebisoxalacétate d'éthyle ne se fait effectivement, qu'avec un rendement à peu près nul, dans quelques conditions que l'on se place. On n'observe qu'un faible dégagement d'acide carbonique et, du résidu visqueux que l'on obtient finalement, il est impossible d'extraire un produit défini.

L'hydratation du dianhydride propylidènebisoxalacétique permet, au contraire, de préparer très facilement l'acide β -éthyl-dicétopimétique. Il suffit de chauffer à l'ébullition le dianhydride dissous dans deux ou trois fois son poids d'eau, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé complètement. Par évaporation de la solution aqueuse au bain-marie dans le vide, l'acide β -éthyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimétique se prend en masse. On arrive assez difficilement à l'isoler à l'état de pureté absolue. Les cristaux obtenus sont essorés, puis broyés avec une petite quantité d'eau. Après un nouvel essorage, on obtient une masse cristalline, que l'on redissout dans l'eau et que l'on chauffe une seconde fois au bain-marie. On évapore cette solution aqueuse dans le vide et l'on recueille le résidu cristallisé qui, repris par un peu d'éther acétique absolu et essoré, fournit des cristaux presque purs. Par une dernière cristallisation dans l'éther acétique, on parvient finalement à isoler l'acide β -éthyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimétique rigoureusement pur. Il fond en se décomposant à 140° .

Analyses. — Subst., $0^{\text{gr}}, 2814$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 5118$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1396$; C 0/0, 49.80; H, 5.55 — calculé : $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^6$ ($= 216$); C 0/0, 50.00, H, 5.60 — Subst., $0^{\text{gr}}, 1451$; $\text{NaOHn}/22^{\text{co}}, 7$; M, 214.

β -éthyl $\alpha\alpha'$ dicétopimélate de méthyle. — On le prépare à partir du dianhydride propylidènebisoxalacétique que l'on dissout, dans environ deux ou trois fois la quantité théorique d'alcool méthylique absolu. On fait bouillir la solution alcoolique pendant huit heures au bain-marie à reflux et on verse ensuite sur de la glace. L'éther éthyldicétopimétique se sépare immédiatement. On reprend à l'éther et on obtient finalement un produit solide constituant le β -éthyl-dicétopimélate neutre de méthyle. Il recristallise dans un mélange d'éther absolu et d'éther de pétrole et fond à 86° .

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}}, 1889$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 3744$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1122$; C 0/0, 54.06; H, 6.64 — calculé : $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}^6$ ($= 244$); C 0/0, 54.09; H, 6.55.

Dianilide β -éthyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélique. — On fait réagir deux molécules d'aniline sur une molécule de dianhydride propylidènebisoxalacétique dissous dans l'acétate d'éthyle absolu. On chauffe la solution au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On reprend à l'éther le résidu liquide obtenu et le dianilide se prend en masse par évaporation de la solution étherée. On le purifie par recristallisation dans le benzène ou dans l'alcool étendu. Il est complètement insoluble dans le bicarbonate de potassium et fond à 114° .

Analyse. — Subst., $0^{\text{sr}}, 2017$; N, $13^{\text{cc}}, 7(21^{\circ}, 722^{\text{mm}}, 8)$; N 0/0, 7.56 calculé : $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{O}^4\text{N}^2$ ($= 366$) N 0/0, 7.65.

Disemicarbazone β -éthyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélique. — On dissout une molécule d'acide dans l'eau, et deux molécules de chlorhydrate de semicarbazide dans six fois leur poids d'acétate de sodium à 20 0/0.

La disemicarbazone recristallise immédiatement.

Insoluble dans l'eau, l'alcool et la plupart des dissolvants organiques, elle recristallise dans un mélange de chloroforme et d'alcool. Elle fond en se décomposant vers 210° .

Analyse. — Subst., $0^{\text{sr}}, 0714$; N, $16^{\text{cc}}, 4(17^{\circ}, 722^{\text{mm}}, .)$; N 0/0, 25.68 calculé : $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^6\text{N}^6$ ($= 330$); N 0/0, 25.45.

Dioxime β -éthyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélique. — On fait réagir en solution aqueuse, deux molécules d'hydroxylamine sur une molécule d'acide. Au bout de quelques heures la dioxime commence à cristalliser. Pour l'obtenir pure, et dans l'impossibilité de la faire recristalliser, il est nécessaire de partir d'acide et de chlorhydrate d'hydroxylamine purs et de laver à plusieurs reprises, le précipité très bien cristallisé obtenu.

Comme ses homologues inférieurs, la dioxime éthyldicétopimélique se transforme en dinitrile β -éthylglutarique par simple ébullition de sa solution aqueuse et fond en se décomposant à 170° .

Analyse. — $0^{\text{sr}}, 1492$; N, $14^{\text{cc}}, 6(10^{\circ}, 748^{\text{mm}}, 1)$; N 0/0, 11.62 — calculé : $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^6\text{N}^2$ (246); N 0/0 : 11.38.

Dinitrile β -éthylglutarique. — On chauffe à l'ébullition la solution aqueuse de la dioxime éthyldicétopimélique, ou le mélange d'acide dicétopimélique et de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans l'eau. Dès que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on sature la solution de sulfate d'ammoniaque et on épuise à l'éther. On obtient finalement un liquide constituant le dinitrile β -éthylglutarique et bouillant à 144° sous 12 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},0792; N, 15^{cc},8 (12°; 735^{mm},8); N 0/0, 23,13 — calculé : C⁷H¹⁰N² (= 122); N 0/0, 22.95.

Acide β-éthylglutarique (1). — On chauffe le dinitrile au bain-marie à reflux, avec le double de la quantité théorique d'une solution alcoolique de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniac. Dès que la saponification est terminée, on étend d'eau et on épuise à l'éther pour éliminer les impuretés neutres solubles.

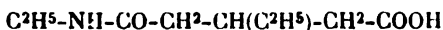
On acidifie ensuite par l'acide sulfurique étendu et on reprend à l'éther. Par évaporation, on obtient l'acide β-éthylglutarique cristallisé, que l'on purifie facilement par recristallisation dans le chloroforme ou le benzène. Il fond à 73°; comme l'indique Emery.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2494; CO², 0^{gr},4786; H²O, 0^{gr},1634 C 0/0, 52.34; H, 7.32 — calculé : C⁷H¹⁶O⁴ (= 160); C 0/0, 5.50, H, 7.50.

Anhydride β-éthylglutarique. — On traite l'acide par deux à trois fois la quantité théorique d'anhydride acétique. On chauffe une demi-heure à ébullition modérée, puis on distille. L'anhydride passe à 158° sous 13 mm. Nous ne sommes pas parvenu à le faire cristalliser, même à très basse température.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2204; CO², 0^{gr},4783; H²O, 0^{gr},1442; C 0/0, 59.19; H, 7.15 — calculé : C⁷H¹⁰O³ (= 142); C 0/0, 59.15; H, 7.03.

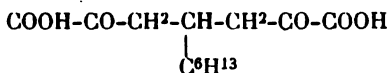
Phénylamide β-éthylglutarique



On dissout dans le benzène deux molécules d'anhydride et une molécule d'aniline et on mélange les deux solutions. On observe un échauffement notable et au bout de quelque temps le phénylamide cristallise. On l'obtient tout à fait pur par recristallisation dans le benzène (F : 110°).

Analyse. — Subst., 0^{gr},2571; N, 13^{cc},2 (9°, 747^{mm},9); N 0/0, 6.11 — calculé : C¹³H¹⁷O³N (= 235); N 0/0, 5.95.

IV. — *Acide β-n.-hexyl-α'-dicétopimélique.*



L'acide β-n.-hexyl-α'-dicétopimélique s'obtient uniquement par hydratation du dianhydride cœnanthylidènebisoxalacétique. Si l'on

(1) KOMMENOS, *Lieb. Ann.*, t. 218, p. 107; 1883. — EMERY, *Lieb. Ann.*, t. 205, p. 126; 1839.

essaie de saponifier directement l'œnanthylidènebisoxalacétate d'éthyle par les acides étendus, la plus grande partie en reste complètement insoluble et l'on n'observe aucun dégagement appréciable d'acide carbonique.

En ayant recours au contraire au dianhydride correspondant que l'on traite à l'ébullition par environ trois fois son poids d'eau, on obtient avec la plus grande facilité l'acide β -hexyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélique. On constate un abondant dégagement gazeux correspondant au départ de deux molécules d'acide carbonique, et dès qu'il a cessé, il suffit d'évaporer au bain-marie dans le vide la solution obtenue..

L'acide β -hexyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélique cristallise avec une extrême lenteur. Par contre, dès que l'on en possède un cristal, ses solutions aqueuses concentrées se prennent très rapidement en masse à son contact. Très soluble dans tous les dissolvants organiques, l'acide β -hexyldicétopimélique recristallise dans le benzène en conservant deux molécules d'eau d'addition qu'il perd d'ailleurs facilement à l'étuve à 110° . L'acide sec recristallise dans un mélange d'éther acétique et d'éther de pétrole.

Analyses. — Subst., $0^{\text{sr}}, 2662$; $0^{\text{sr}}, 3436$; NaOH $n/2$, $3^{\text{cc}}, 4$, $4^{\text{cc}}, 4$; M, 312 — calculé: $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$; M, 308. — Subst., $0^{\text{sr}}, 3336$; perte à 110° , $0^{\text{sr}}, 3990$; H^2O 0/0, 11.96 — calculé: $\text{C}^{13}\text{H}^{24}\text{O}^5$ ($= 308$; H^2O 0/0, 11.69.

β -n.-Hexyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélate de méthyle. — On dissout le dianhydride œnanthylidènebisoxalacétique dans un excès d'alcool méthylique absolu (deux à trois fois la quantité théorique) et l'on chauffe au bain-marie à reflux pendant huit heures. On verse ensuite sur de la glace, et le β -hexyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélate de méthyle qui se sépare est repris à l'éther absolu. On obtient finalement un liquide qui soumis à la distillation fractionnée passe à 206° sous 10 millimètres.

Analyse. — Subst., $0^{\text{sr}}, 2386$; CO^2 , $0^{\text{sr}}, 5256$; H^2O , $0^{\text{sr}}, 1787$; C 0/0, 60.08; H, 8.37 — calculé: $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{O}^6$ ($= 300$); C 0/0, 60.00; H, 8.00.

Dianilide β -n.-hexyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélique. — On le prépare en traitant une molécule de dianhydride œnanthylidènebisoxalacétique par deux molécules d'aniline en solution dans l'acétate d'éthyle absolu.

On chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique et, l'éther acétique évaporé, le dianilide hexyl-

dicétopimélique se prend en masse. Il recrystallise dans l'alcool étendu et fond à 104°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3225; N, 18^{cc},6 (19°, 730^{mm},2); N 0/0, 6.48 — calculé: C¹⁵H³⁰O⁴N² (=422); N 0/0, 6.63.

Disemicarbazone β-n.-hexyl-α'-dicétopimélique + 2H²O. — On dissout l'acide dans l'eau et le chlorhydrate de semicarbazide dans six fois son poids d'acétate de sodium à 20 0/0. On mélange les deux solutions et la disemicarbazone se précipite immédiatement.

Peu soluble dans la plupart des dissolvants organiques, elle recrystallise avec deux molécules d'eau de cristallisation dans un mélange d'alcool et de chloroforme.

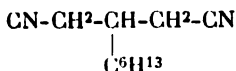
Analyses. — Subst., 0^{gr},1050; 17^{cc},6 (8°, 741^{mm},8); N 0/0, 19.87 — calculé: C¹⁵H²⁶O⁶N⁶ + 2H²O (=422); N 0/0, 19.90. — Subst., 0^{gr},3345; perte à 110°, 0^{gr},0273; H²O 0/0, 8.16 — calculé: C¹⁵H³⁰O⁸N⁶ (=422); H²O 0/0, 8.53. — Subst., 0^{gr},0967; 17^{cc},6 (7°, 743^{mm},7); N 0/0, 21.72 — calculé: C¹⁵H²⁶O⁶N⁶ (=386); N 0.0, 21.76.

Dioxime β-n.-hexyl-α'-dicétopimélique. — On fait agir deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine sur une molécule d'acide, tous deux en solution aqueuse. Au bout de quelques heures, la dioxime se précipite et on peut la purifier en la faisant recrystalliser dans le benzène. On obtient de petites aiguilles fondant en se décomposant à 180°.

Cette dioxime, instable en présence d'eau à l'ébullition, se transforme facilement en dinitrile β-hexylglutarique.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2134; N, 17 cc. (11°, 737^{mm},4); N 0/0, 9.29 — calculé: C¹³H²²O⁶N² (=302); N 0/0, 9.27.

Dinitrile β-n.-hexylglutarique



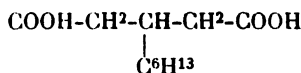
On chauffe à ébullition la dioxime β-hexyldicétopimélique dissoute dans environ trois fois son poids d'eau, ou plus simplement le mélange d'acide hexyldicétopimélique et de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse. On observe un abondant dégagement d'acide carbonique, en même temps que la formation de gouttelettes huileuses constituées par le dinitrile correspondant, insoluble dans l'eau.

Dès que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on épuise à l'éther la solution préalablement saturée de sulfate d'ammoniaque.

On obtient finalement un liquide qui, soumis à la distillation fractionnée, passe à 180° sous 14 millimètres.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1686; N, 24 cc. (18°, 727^{mm}); N 0/0, 15.97 — calculé : C¹¹H¹⁸N² (=178); N 0/0, 15.73.

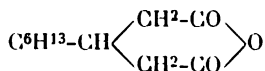
Acide β-n-hexylglutarique



On saponifie le dinitrile en le chauffant au bain-marie avec un excès de potasse alcoolique à 50 0/0, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniac. On épuise à l'éther, une première fois, pour éliminer les produits neutres solubles, et l'on acidifie par l'acide chlorhydrique. Il se sépare immédiatement une huile insoluble dans l'eau, que l'on reprend à l'éther et qui constitue l'acide β-hexylglutarique. L'acide ainsi obtenu renferme encore quelques traces d'impuretés qui retardent sa cristallisation. Pour l'obtenir pur, il suffit de le transformer en anhydride que l'on hydrate ensuite, après l'avoir soumis à la distillation fractionnée. On obtient ainsi une huile incolore qui, mise dans le vide sulfurique, cristallise au bout d'un ou deux jours. L'acide β-hexylglutarique est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans tous les autres dissolvants organiques. Il recrystallise dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole refroidi dans un mélange de glace et de sel. L'acide se précipite d'abord sous forme d'huile, puis cristallise peu à peu. (PF : 37° 38°.

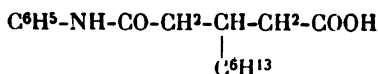
Analyse. — Subst., 0^{gr},2185; CO², 0^{gr},4883; H²O, 0^{gr},1867; C 0/0, 60.98; H, 9.56 — calculé : C¹⁴H²⁰O⁴ (=216); C 0/0, 61.11; H, 9.30.

Anhydride β-n-hexylglutarique



On chauffe l'acide à l'ébullition modérée avec environ trois fois la quantité théorique d'anhydride acétique. Au bout d'une demi-heure, on distille et l'anhydride passe à 194° sous 12 millimètres. On obtient un liquide visqueux, incolore qui cristallise dans le chlorure de méthyle, mais fond en revenant à la température ordinaire.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1710; CO², 0^{gr},4186; H²O, 0^{gr},1440; C 0/0, 66.76; H, 9.42 — calculé : C¹⁴H¹⁸O³ (=198); C 0/0, 66.66; H, 9.18.

Phénylamide β-n.-hexylglutarique

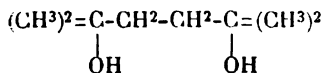
On traite une molécule d'anhydride hexylglutarique par une molécule d'aniline, en solution benzénique. Le phénylamidé cristallise lentement. On l'obtient tout à fait pur par recristallisation dans le benzène. Il fond à 73°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2674; N, 11^{cc}, 3 (19°, 726^{mm}, 3); H 0/0, 4.72 — calculé : C¹⁷H²⁵O³N (=291); N 0/0, 4.81.

(Institut chimique de Nancy.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

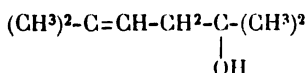
Sur la pinacone succinique ; Louis HENRY (*C. R.*, t. 143, p. 496 ; 8.10.1906). — La pinacone succinique



s'obtient aisément par la réaction du bromure de Mg méthyl sur le lévulate d'éthyle. Dans ce corps, les deux oxyhydrides alcooliques, étant donné leur situation respective, sont indépendants l'un de l'autre. Traitée par HCl fumant, la pinacone succinique se transforme en sa *dichlorhydrine* (CH³)².C.Cl-(CH²)².Cl-(CH³)². Cette dichlorhydrine est solide et crist. en lamelles ou en aiguilles f. à 66-67°, sol. dans l'éther, bouillant vers 180° en se décomposant.

Traitée par SO⁴H² étendu, la pinacone succinique donne l'*oxyde* (CH³)².C-CH²-CH²-C-(CH³)², liquide incolore bouillant à 116-117°, moins dense que l'eau. L'ac. HCl fumant transforme cet oxyde dans la dichlorhydrine décrite plus haut.

Soumise à l'action de la chaleur, la pinacone succinique se déshydrate en donnant un alcool tertiaire non saturé :



Cet alcool est liquide et bout à 165°; il se combine vivement au brome; le chlorure d'acétyle le transforme en chlorure.

R. MARQUIS.

Sur la liquéfaction des empois de fécule et de grains; A. BOIDIN (*C. R.*, t. 143, p. 511; 8.10.1906). — L'auteur rappelle qu'il a fait connaître en 1905 (*Bull. Ass. Chim. de Sucre et de Dist.*, t. 22, p. 112) l'influence des phosphates sur la viscosité des empois de fécule et de matières amylacées. Il indiquait alors que c'est à la présence du phosphate bipotassique contenu dans les grains qu'est due la prise en masse des empois de grains au sortir des appareils de cuisson sous pression utilisés en distillerie.

Le phosphate de magnésie rend les empois visqueux comme les phosphates bipotassique et bisodique, mais, tandis que ceux-ci provoquent la caramélisation des solutions, celui-là donne à chaud des empois incolores qui se figent par refroidissement si l'on opère sur des empois concentrés.

Le phosphate tribasique de chaux ne donne pas d'empois visqueux. Si l'on transforme les phosphates bialcalins, contenus dans les grains en phosphate de chaux, par CaCl_2 , l'empois obtenu après cuisson de ces grains est fluide.

Si l'on ajoute au phosphate bipotassique la quantité d'acide nécessaire pour le transformer en phosphate monopotassique, on obtient une solution limpide et mobile.

Le phosphate disodique ne produit plus la prise en masse des empois concentrés, préparés avec la fécule purifiée et l'eau, quand on ajoute au mélange un corps susceptible de se combiner avec la molécule de soude que le phosphate disodique paraît mettre en liberté à la temp. de 135°.

R. MARQUIS

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 JANVIER 1907.

Présidences de MM. A. GAUTIER et BOUVEAULT.

M. GAUTIER ouvre la séance.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. VILLEDIEU, 14, rue du Lunain, à Paris ;

M. AUBOUY, pharmacien de 1^{re} classe, préparateur à l'Ecole supérieure de pharmacie, à Montpellier ;

M. BAUME (Gorges), licenciée ès sciences, chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Paris, 21, rue de la Pompe ;

M. ROGER, pharmacien de 1^{re} classe, place Louis XII, à Blois ;

M^{me} GATIN (Z.), licencié ès sciences naturelles, préparateur à l'Institut océanographique, 15, rue Laboisnière, à Fontenay-aux-Roses.

M. A. GAUTIER, président sortant, prononce l'allocution suivante

Messieurs,

Avant d'appeler à cette place l'honorable et sympathique président que vous vous êtes choisi pour l'année présente, permettez-moi de résumer, en quelques lignes, les actes de la Société chimique durant l'année qui vient de finir. Il m'a paru que cette revision aurait quelque utilité, ne fût-ce que celle de nous procurer la preuve du travail accompli.

Les mémoires originaux présentés à la Société en 1906 et insérés dans son *Bulletin* se sont élevés au nombre de 194. Avec quelques extraits d'autres mémoires français, ils forment un volume de 1328 pages compactes.

Je rappelle ici les plus importants de ces travaux m'excusant de ne pouvoir les nommer tous, ni surtout les analyser.

a) Chimie organique :

De MM. BOUVEAULT et LOCQUIN, Leurs mémoires sur l'action du sodium sur les éthers-sels des acides gras ; — Sur le mécanisme de la formation des acycloïnes grasses ; — Sur les dicétones et leurs dérivés ; — Sur la préparation de glycols bisecondaires symétriques ; — Sur l'hydrogénation des éthers oximidés ;

De MM. BLAISE et COURTOT, Sur la constitution des acides diméthylvinylacétiques ; — Sur les déshydratations anormales des éthers alcoyloxypropioniques ; — Sur la lactonisation des acides- α -diméthylés β - γ -non saturés ; Sur les acides aldéhydes ;

De M. COURTOT, Préparation des acides diméthylvinylacétique et analogues par déshydratation des éthers β -alcoyloxypropioniques ; Produits de déshydratation de ces acides ; — Production, réduction et constitution des acides diméthylpropénylacétiques ; — Action des acides diméthylés β - γ -dibromés sur les carbonates alcalins ;

De M. GAULT, Une suite de recherches dans la série du pyrane ; — Condensation de l'éther oxalacétique avec les aldéhydes cycliques ;

De MM. MOUREU et LAZENNEC, De nombreux mémoires sur les amides et nitriles acétyléniques ; — Sur la condensation de ces nitriles avec les amines et les hydrazines ; — Sur une méthode générale de synthèse des acides acryliques- β -substitués oxyalcoylés et oxyphénolés, ainsi que sur les pyrazolones ;

De MM. MOUREU et BRACHIN, Sur la condensation des aldéhydes et des acétones acétyléniques avec les composés organo-halogénomagnésiens ;

De MM. BARBIER et SISLEY, Sur les safranines ;

De M. DELACRE, Sur la pinacoline, les alcools pinacoliques, la pinacone, et leur constitution ;

De M. LEMOULT, Sur de nouvelles bases phosphorées et azotées dont le premier terme est la trianilidophosphophénylimide ; — Sur quelques dérivés de l'acide phosphorique pentabasique ;

De MM. CHUIT et BÆLSING, sur de nouvelles coumarines ; — Sur les aldéhydes homosalicycliques du métacrésol ;

De MM. LUMIÈRE et BARBIER, Sur une série d'uréthanes complexes obtenues par l'action des glycines aromatiques sur le sulfocarbonate d'éthyle ;

De M. PRUD'HOMME, Sur les produits de réduction des oxyanthraquinones et les imides qui en résultent ;

De M. VIAL, Sur quelques orthobenzénolsulfonates, étude intéressante surtout au point de vue cristallographique;

De M. KLING, Sur les alcools cétoniques en C^4 ; leur constitution et leur structure;

De M. LÉGER, Sur un nouvel alcaloïde, l'hordénine, retirée des germes de l'orge, ses propriétés et sa constitution;

De M. BRISSEMORET, Sur des dérivés nouveaux de la caféine et les réactions de son noyau glyoxalique;

De M. FREUNDLER, Recherches dans la série du cyclohexane;

De MM. GUYOT et CATEL, Sur les dérivés arylés du benzodihydrofurfurane;

De M. REYCHLER, Sur une nouvelle préparation du triphénylméthane; — Etude des réactions et actions activantes ou paralysantes qui donnent naissance aux combinaisons organomagnésiennes;

De M. Georges TANRET, Sur le mélézitose et le turanose;

De M. R. FOSSE, Réactions nouvelles de quelques hydrols; xanthidrol, dinaphtopyranol, etc.;

De M. Gabriel BERTRAND, Sur le dosage des sucres réducteurs;

De MM. G. BERTRAND et LANZENBERG, Préparation et caractères de la *l*-idite;

De MM. REVERDIN et DELETRA, Nitration des dérivés benzoylés du p.-aminophénol;

De MM. REVERDIN et BUCKY, de MM. REVERDIN et CUISINIER, Nitration des dérivés acétylés des aminophénols et de l'acétanisidine;

De M. PIERRON, Azocyanamides et cyanamides aromatiques;

De MM. SIMON et MAUGUIN, Action de la benzylidène naphtylamine sur l'éther oxalacétique;

De M. TIFFENEAU, Sur le mécanisme de quelques réactions migratrices;

De M. BRACHIN, Sur les alcools acétyléniques;

De M. A. GAUTIER, Sur les tyrosamines, etc.

Nous craindrions en citant d'autres excellents travaux de chimie organique, d'augmenter cette liste déjà longue.

b) Chimie minérale. — Nous sommes aussi obligés ici de faire un choix :

M. MOISSAN a publié, en 1906, ses études sur la distillation et le point d'ébullition des métaux : cuivre, étain, fer, nickel, manganèse, chrome, molybdène, tungstène, uranium, or, platine, osmium, ruthénium, palladium, rhodium, titane;

M. MOUREU nous a communiqué ses délicates recherches sur la séparation et le dosage des gaz de la famille de l'argon dans les

sources minérales et sur l'existence constante de l'hélium dans ces eaux. Grâce à lui, la source de Maizières s'est révélée comme une véritable mine de ce corps, réputé si rare auparavant ;

M. DELÉPINE, en étudiant les conditions de la dissolution du platine dans l'acide sulfurique, a découvert les acides platino et platinimidosulfuriques et les familles des sels d'acides complexes qui en dérivent ;

MM. GUNTZ et BASSETT ont préparé l'azoture de cuivre et les sous-sels de calcium ;

MM. GUNTZ et RÖDERER ont obtenu les amalgames de strontium et fait connaître les propriétés du strontium métallique.

M. P. LEBEAU a décrit les fluorure et chlorure de brome, le cuprosilicium, le siliciure de cuivre.

M. RÖDERER a fait l'étude du strontium-ammonium.

Je rappelle encore, ne pouvant tout citer, les recherches de M. BOUDOUARD sur les siliciures ; de MM. MASSOL et GUILLET sur l'antimoine noir ; de MM. ALOY et FRÉBAULT sur les sels de bismuth ; de M. BINET DU JASSONNEUX sur les borures ; de M. E. VIGOUROUX sur les siliciures et la préparation du cuivre pur ; enfin, la série de mes recherches personnelles sur les réactions propres à éclairer les phénomènes volcaniques : actions mutuelles et réversibles à la température du rouge, de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau et de l'hydrogène sur l'acide carbonique ; action de la vapeur d'eau sur les sulfures ; production de métaux natifs, d'acides sulfureux et sulfurique résultant de ces réactions ; action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes ; genèse des eaux thermales.

c) **Chimie biologique.** — Sur cette branche de la chimie nous avons eu relativement peu de communications : je citerai seulement les suivantes :

De MM. ALOY et IZARD, sur l'état et le rôle du calcium et du magnésium dans l'organisine ;

De MM. HUGOUNENQ et MOREL, sur les produits d'hydrolyse de l'ovalbumine et de la vitelline ; — Sur diverses urées complexes ;

De M. MOITESSIER, puis VILA et PIETTRE, des mémoires contradictoires sur la méthémoglobine, l'isohémoglobine et l'action des fluorures sur la matière colorante du sang ;

De MM. LINDET et AMMANN, sur les matières albuminoïdes solubles du lait ;

De M. POTTEVIN, sur les actions diastatiques réversibles ;

De M. A. HÉBERT, sur la présence de l'acide cyanhydrique dans les plantes, sur la toxicité des terres rares, etc.

d) Chimie analytique. — Dans ce chapitre, je me borne à rappeler rapidement :

De MM. CANTONI et ROSENSTEIN, le dosage volumétrique du cuivre ;

De M. A. MULLER, le dosage volumétrique du zinc ;

De M. CARI MANTRAND, le dosage de l'alcool, des sucres et de l'acide sulfureux dans les vins incomplètement fermentés ;

De MM. SEYEWETZ et BLOCH, celui de l'acide hydrosulfureux ;

De MM. TRILLAT et SAUTON, leur méthode pour insolubiliser par le formol, séparer et peser les matières albuminoïdes du lait ;

De MM. A. GAUTIER et CLAUSSMANN, remarques sur le dosage de faibles quantités d'oxyde de carbone dans les mélanges gazeux ;

De M. VOISENET, une méthode de recherche des traces d'alcool méthylique dans les mélanges ;

De MM. G. BERTRAND et JAVILLIER, recherche et dosage de très faibles quantités de zinc ;

De M. NICLOUX, dosage de faibles quantités d'alcool, d'éther ou de chloroforme, etc.

e) Chimie industrielle. — Je citerai seulement ici :

De MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ, leurs recherches sur l'insolubilisation de la gélatine dans le développement photographique ; — L'action sur cette substance des sels d'alumine ; — L'emploi comme révélateurs des composés à fonctions phénoliques, libres ou unis à l'acide sulfureux ;

De M. FLEURENT, ses études sur le blanchiment des farines ;

De M. TRILLAT, sa découverte de la formaldéhyde dans les fumées et les produits de caramélisation, ainsi que sur les applications qui en dérivent ;

De M. HALPHEN, ses études sur les fraudes des vins, le mouillage, le vinage ;

De MM. CHARABOT et LALOUÉ, sur la formation et la distribution des composés odorants dans l'oranger ;

De M. HÉBERT, sur la composition des terres de la Guinée française, de San-Thomé et de la Côte d'Or ;

De M. LÉO VIGNON, sur les fonctions chimiques des textiles ;

De M. LÉO VIGNON et MOLLARD, sur le chlorage de la laine et sur le partage des acides entre les textiles et l'eau ;

De M. DUBRISAY, sur la fabrication des allumettes, etc.

f) Chimie physique. — Je mentionnerai parmi les mémoires reçus par la Société :

De M. MOUREU, réfraction et dispersion moléculaires des composés à fonction acétylénique ;

De M. TAPONIER, action des bromures alcalins sur les carbonates terreux et alcalino-terreux en fonction de la concentration, du temps et de la température ;

De M. D. BERTHELOT, sur la méthode des conductibilités électriques pour l'étude des équilibres des sels en solution ;

De M. DE FORCRAND, sur la possibilité et la prévision des réactions réversibles ;

De M. F. FLAVITSKY, sur les lois des actions réciproques des corps solides au sein des mélanges réfrigérants et des alliages eutectiques ;

De M. MOLLARD, sur la conductivité des mélanges d'acide sulfurique et de sulfate.

Je ne puis tout citer.

Conférences. — Les actes de la *Société chimique*, en 1906, ne se sont pas bornés à ces multiples et importantes communications : trois remarquables *conférences* ont été faites :

Par M. le professeur Aimé PICRET, en mai 1906, sur les *alcaloïdes du tabac* et leur constitution ;

Par M. O. BOUDOUARD, en juin 1906, sur la *métallographie microscopique* ;

Par M. MAQUENNE (de l'Institut), en juillet 1906, sur l'*amidon et la saccharification*.

Vous savez le succès qu'ont eu ces belles conférences.

Prix. — La *Société chimique* a décerné, en 1906, les prix et médailles suivantes :

Prix de chimie organique, à M. Kling ;

Prix Le Blanc (Chimie minérale), à M. Urbain ;

Prix de la parfumerie française, à M. G. Laloue ;

Prix de la chambre syndicale des vins et spiritueux, à M. Halphen ;

Prix Pillet (huiles essentielles), un encouragement à M. G. Litterer ;

En outre une *médaille d'or grand module à l'effigie de Lavoisier*, commémorative du cinquantenaire de la découverte de la première matière colorante dérivée de la houille (1856), a été offerte par la Société à M. W. H. Perkin.

La *Société chimique* a été, à son tour, honorée dans la haute distinction qu'a reçu M. Moissan dont l'ensemble des travaux a été récompensé par le prix Nobel.

La Société a obtenu :

A l'Exposition de Saint-Louis (*Grand Prix*),

A l'Exposition de Liège (*Grand Prix*),

A l'Exposition internationale de Milan (*hors concours*).

Nombre de membres de la Société. — Le nombre des membres résidents est passé, en 1906, de 413 à 441 ;

Celui des membres non résidents est passé de 678 à 716.

Nous avons donc gagné 66 membres nouveaux.

Modification du nom et des statuts de la Société chimique.

— Vous savez, Messieurs, que, depuis des années, la *Société chimique* était en instance devant le Conseil d'Etat pour obtenir le changement de son titre de *Société chimique de Paris* en celui de *Société chimique de France*.

Cette modification semblait nécessaire par ce fait que toutes nos sociétés chimiques de province : Lyon, Montpellier, Nancy, Toulouse, Marseille, Lille, s'étaient, peu à peu, affiliées à la nôtre et publiaient, dans notre *Bulletin*, les comptes rendus de leurs séances. Il fallait aussi s'opposer à l'éparpillement possible des publications de travaux de chimie français dans les journaux des sociétés savantes locales, le plus souvent peu répandus et difficiles à consulter.

Il était fâcheux, d'ailleurs, qu'au point de vue de la représentation de la science chimique française, nous fussions distancés par la Société chimique allemande qui porte le titre plus général de : *Deutsche chemische Gesellschaft*.

J'ai fait valoir toutes ces considérations auprès des présidents de section du Conseil d'Etat et j'ai obtenu gain de cause dans l'instance qui était pendante et dans laquelle M. Lindet avait montré le plus grand dévouement aux intérêts de la Société.

En modifiant son titre, la *Société chimique de France* n'a rien gagné en valeur réelle ou fécondité, mais son influence en a grandi auprès des pouvoirs publics ; elle peut parler maintenant, et être entendue, au nom de la science chimique française tout entière, théorique et industrielle.

En même temps, nos statuts ont été révisés et mis en harmonie par le Conseil d'Etat avec ce changement de titre et notre rôle devenu officiel de société mère des sociétés filiales françaises.

Célébration du cinquantenaire de la Société. — Enfin, à l'imitation de ce qui avait été fait à Londres par la Société chimi-

que anglaise, notre aînée de quelques années, la célébration du cinquantième anniversaire de la *Société chimique de France* a été décidé et préparé par votre Conseil, et, comme président, j'ai dû, avec M. le secrétaire général, en prévenir les ministres, solliciter et obtenir leur patronage et leur souscription. Nous espérons célébrer ce cinquantième en mai prochain, et une somme de 9,000 francs, qui va grandir encore, nous a été déjà accordée ou a été souscrite pour ces fêtes.

Tel est, messieurs, le bilan de l'exercice 1906 qui vient de s'écouler. Je l'ai exposé aussi simplement et brièvement que je l'ai pu. J'espère laisser notre Société dans un état de fortune, d'activité scientifique et d'influence aussi grand que quand vous me fîtes, pour la troisième fois, en janvier 1906, l'honneur de m'en confier la présidence.

Maintenant, je prie l'honorable M. Bouveault de venir me remplacer à ce fauteuil, et je lui souhaite la bienvenue, me félicitant d'avoir pour successeur un homme de sa haute valeur scientifique et pour lequel nous ressentons tous une véritable sympathie. (*Applaudissements.*)

M. BOUVEAULT rend hommage au dévouement et à l'activité de M. A. Gautier, et le remercie au nom de la Société; il adresse ses remerciements personnels aux membres de la Société qui ont bien voulu l'appeler à présider pendant un an.

Est proposé pour être membre résident :

M. ANDRÉ (Louis), pharmacien, rue Valentin-Haüy, présenté par MM. BRETEAU et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MURAT (Marcel), licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, 49, rue Raymond, à Toulouse, présenté par MM. MAILHE et BÉHAL;

M^{lle} FREYLON (Germaine), licenciée ès sciences physiques, 191, avenue Daumesnil, présentée par MM. BOUVEAULT et LAVAUX;

M. POUILH (Jules), pharmacien, 12, rue Flatters, présenté par MM. LAYRAUD et BÉHAL;

M. van ENGELÉN, professeur à l'Université, directeur de l'École de pharmacie, 67, rue Berckmaus, à Bruxelles, présenté par MM. WUYTS et CHAVANNE.

MM. E. CHARON et A. GORIS ont déposé un pli cacheté à la date du 24 janvier 1907.

M. PRUD'HOMME a déposé un pli cacheté à la date du 18 janvier 1907.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;

Le deuxième supplément au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Wurtz (54^e fascicule) ;

La Pharmacie française (décembre) ;

Procès-verbaux des sciences physiques et naturelles de Bordeaux ;

Observations pluviométriques et thermométriques faites dans le département de la Gironde ;

Annales scientifiques de l'Université de Jassy ;

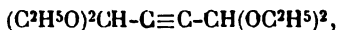
Cinquantenaire de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux.

M. LINDET présente, de la part de M. Balland, ancien pharmacien principal de l'armée, deux volumes intitulés : *les Aliments*, dans lesquels il a résumé les nombreuses analyses qu'il a faites sur les matières alimentaires destinées à nos soldats et à la cavalerie militaire, et les recherches qu'il a poursuivies sur la maturation des blés, l'origine du gluten, la répartition du soufre et du phosphore dans les aliments, etc.

M. FREUNDLER entretient la Société de ses recherches sur les propriétés des azoïques orthocarboxylés et sur leur transformation en dérivés c-oxy-indazyliques. Il discute également la constitution des azoïques et celle des dérivés benzéniques en général.

M. H. GUILLEMARD expose les résultats qu'il a obtenus dans l'étude des conditions de stabilité des carbylamines. Ces corps s'unissant facilement, même à froid, aux iodures alcooliques, on ne pourra les obtenir, par l'alcoylation des cyanures, que s'ils s'isolent à l'état de combinaisons avec ces cyanures. D'autre part, ces combinaisons des cyanures et des carbylamines se dissocient, sous l'action de la chaleur, en donnant naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine, dans lequel la proportion de nitrile augmente avec la température ; on n'obtiendra donc de carbylamine que si, dans les combinaisons où l'on opère, la combinaison de carbylamine et de cyanure est stable ; dans tous les autres cas, on obtiendra soit le nitrile, soit un dérivé de la carbylamine, toujours impropre à la régénérer. Enfin, l'isomérisation des carbylamines, sous la seule action de la chaleur, est précédée d'une polymérisation, et le polymère, en se détruisant, donne naissance au nitrile.

Par l'action de l'éther orthoformique sur l'acétylène-dibromomagnésien, M. Ch. MOCREU a obtenu le diacétal



qui fond vers 20° et distille à $127^\circ-127.5$ sous 13 mm.; $d_4^{26} = 0,9529$; $n_D^{26} = 1,43276$. Ce corps doit donner, par hydrolyse, la dialdéhyde acétylénique, encore inconnue, $CHO-C\equiv C-CHO$.

M. TIFFENEAU rappelle que la transformation des α -glycols aromatiques en aldéhydes ou cétones s'effectue avec *migration phénylique* chaque fois que le radical phényle se trouve au voisinage de l'oxydryle le plus résistant.

En collaboration avec M. DAUFRESNE, il s'est proposé d'étudier l'action de SO^4H^2 au $1/5^\circ$ sur certains glycols aromatiques pour examiner le rôle joué par le radical aryle.

Dans ces conditions, le glycol dérivé de l'anéthol fournit, sans transposition, l'acétone anisique et non, comme l'a publié Balbiano, l'aldéhyde p.-méthoxydrocinnamique.

Le glycol correspondant à l'estragol n'a pas encore pu être préparé.

La saponification du dibromure d'estragol (éb. $188-192^\circ$ sous 18 mm., $d_{17} = 1.639$), soit par CO^3K^2 , soit par l'acétate de K suivi de KOH alcoolique, conduit à un résultat inattendu. Au lieu du glycol $CH^3O-C^6H^4-CH^2-CHOH-CH^2OH$, on obtient le p.-méthoxy-

phénylcyclopropanol $CH^3O-C^6H^4-CH^2 \begin{matrix} \nearrow CHOH \\ \searrow CH^2 \end{matrix}$, fusible à 79° (ex-

benzène); c'est le premier exemple d'un alcool triméthylénique; son acétate bout à $164-165^\circ$ sous 18 mm., $d_0 = 1.123$. Hydrolysé par SO^4H^2 au $1/5^\circ$, cet alcool fixe H^2O en donnant l'aldéhyde para

méthoxyhydratopique $CH^3O-C^6H^4-CH-CHO$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH^3$

MM. TIFFENEAU et DAUFRESNE ont alors songé à préparer le cyclopropanol. Par action de Na sur une solution étherée d'acétate de dichlorhydrine symétrique, ils ont obtenu un éther acétique différent de l'acétate d'allyle, obtenu par Bigot (éb. $111-113^\circ$, $d_0 = 1.048$); il ne fixe le brome que lentement. Ces recherches sont poursuivies.

Société chimique de Paris. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 11 JANVIER 1907.

Présidence de M. Paul SABATIER, président.

MM. Paul SABATIER et J.-B. SENDERENS ont étudié la production de méthane, par action directe de l'hydrogène, sur le mélange de nickel et de charbon que fournit l'oxyde de carbone au contact du nickel divisé au-dessus de 260° . Henseling (de Karlsruhe), en vérifiant la formation très aisée du méthane, découverte par les auteurs, par hydrogénation directe des oxydes du carbone sur le nickel réduit, est arrivé à cette conclusion : que le charbon, au contact de nickel divisé, s'unit à l'hydrogène au-dessous de 300° en donnant du méthane.

Les auteurs ont, en effet, observé une production nette de méthane, quand on fait agir lentement l'hydrogène vers 250° sur le nickel charbonneux, préparé par l'oxyde de carbone au-dessous de 300° . Mais il y a toujours formation simultanée d'un peu d'eau, et d'ailleurs, après quelque temps, le méthane cesse de se produire, quoiqu'il reste encore du charbon non transformé. D'ailleurs, en opérant de même avec du nickel charbonneux préparé vers 400° , on trouve qu'il ne se forme pas du tout de méthane.

Les auteurs concluent que la production de méthane est due à l'action de l'hydrogène, non pas sur le charbon, ni sur le nickel carburé, mais sur une combinaison du métal, soit avec l'oxyde de carbone, soit avec un sous-oxyde de carbone. Cette combinaison, qui n'a plus lieu au-dessus de 300° , peut être réalisée sans charbonnement au-dessous de 180° , au-dessus de la formation du nickel-carbonyle, et peut de même donner du méthane avec l'hydrogène à 250° .

Les auteurs poursuivent l'étude du mécanisme de la réaction.

M. DE REY-PAILHADE fait une communication sur l'oxydation de l'hydrogène philothionique par les oxydases. Le mémoire paraîtra *in extenso* dans le *Bulletin*.

MM. Paul SABATIER et A. MAILHE ont étudié l'action de divers oxydes métalliques sur les alcools primaires gras.

Le bioxyde de manganèse, agissant à 180° sur les vapeurs des divers alcools, passe à l'état de Mn^2O^3 et les change en aldéhydes sans dégagement gazeux ; à température plus élevée, les aldéhydes sont partiellement brûlés avec dégagement d'anhydride carbonique.

Le sesquioxyde de manganèse se comporte de même vers 300°, et se trouve ramené à l'état d'oxyde manganeux vert pâle, qui est ainsi préparé plus facilement que par réduction à l'aide d'hydrogène.

L'oxyde manganeux catalyse régulièrement les alcools au-dessus de 320° en aldéhyde et hydrogène, à la manière du cuivre métallique, mais moins vite.

Le sesquioxyde de chrome se comporte de même et, sans subir aucune altération, réalise le même dédoublement.

L'oxyde de zinc agit de la même manière, mais plus lentement.

Au contraire, les oxydes de calcium, de magnésium, d'aluminium sont sans action appréciable, même à 400°.

Ces recherches, qui sont poursuivies, montrent que le pouvoir catalyseur de dédoublement des alcools appartient *surtout* aux oxydes irréductibles par l'hydrogène, et possédant des valences supplémentaires qui rendent possible la formation des composés temporaires, facteurs de la catalyse.

La Société renouvelle son bureau pour l'année 1907.

Sont nommés :

Président : M. HÉRISSON-LAPARRE.

Vice-présidents : MM. LOUIN et CH. FABRE.

Secrétaire : M. MAILHE.

Trésorier : M. HEMMER.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 16. — Sur la limite de siliciuration du cuivre ; par M. Paul LEBEAU.

Le *Bulletin de la Société chimique* du 20 décembre dernier contient deux communications de M. Vigouroux, l'une sur l'étude de quelques siliciures de cuivre industriels et l'autre sur un composé

défini de cuivre et de silicium. Dans la première de ces notes, cet auteur fait une réclamation de priorité au sujet de notre publication sur l'analyse d'un cuprosilicium industriel, parue dans le *compte-rendu de la séance de l'Académie des sciences* du 27 novembre 1905 (1). A la suite de l'analyse d'un cuprosilicium industriel préparé par les procédés de l'électrométallurgie et non par union directe du cuivre et du silicium, par conséquent à des températures relativement élevées et contenant près de 60 0/0 de silicium total, nous avons cru pouvoir formuler les conclusions suivantes :

« Il résulte de ces dosages que, contrairement à ce qui est généralement admis, la limite de combinaison du cuivre et du silicium, même en présence d'un excès considérable de ce métalloïde, n'atteint pas SiCu^3 , mais serait voisine de SiCu^4 et correspondrait à environ 10 0/0 de silicium combiné. Il devenait intéressant d'étudier comment variait cette siliciuration du cuivre en se plaçant dans diverses conditions expérimentales, aussi poursuivons-nous des recherches sur ce sujet. »

Il résulterait des déclarations de M. Vigouroux que pour tous les chimistes au courant de la question des siliciures : « contrairement à l'affirmation précédente, la limite de combinaison du cuivre et du silicium est bien considérée comme correspondant à la formule SiCu^4 et non SiCu^3 . »

Cette opinion, émise par M. Vigouroux, nous oblige à préciser les faits concernant les travaux sur les siliciures de cuivre antérieurs à notre publication.

M. Vigouroux ayant le premier essayé de déterminer la formule d'un composé défini de cuivre et de silicium, nous ne remonterons donc qu'à son premier travail publié en 1896 (2). A cette époque M. Vigouroux découvre le siliciure SiCu^3 , qu'il prépare en chauffant au four électrique dans des creusets de charbon des mélanges des deux éléments à 10 0/0 de silicium, pendant quelques minutes. « Après un certain nombre d'essais, écrit-il, permettant de trouver la durée de chauffe convenable et *en laissant refroidir le culot très lentement*, il a été possible d'obtenir finalement un alliage formé de cristaux parfaitement discernables, répondant à la formule SiCu^3 . »

Peu après, De Chalmot (3) décrivait un composé ayant pour for-

(1) P. LEBEAU, *C. R.*, t. 141, p. 889; 1905 et *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 35, p. 760; 1906.

(2) VIGOUROUX, *Ann. de Phys. et de Chim.* (7) t. 12, p. 153; 1896.

(3) De CHALMOT, *Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 95 et t. 19, p. 118; 1897.

mule Si^2Cu^2 qu'il reconnaissait ensuite comme n'étant en réalité qu'un mélange de siliciure SiCu^2 et de silicium libre.

En 1901, M. Vigouroux fit une communication sur les siliciures de cobalt, de cuivre et de fer à la *Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux* (1). Cette communication que nous avons rappelée dans notre note du 27 décembre 1905 et que nous n'avons jamais prétendu ignorer contrairement à une insinuation injustifiée de M. Vigouroux ne renferme que les lignes suivantes concernant les siliciures de cuivre : « Le chlorure de silicium passant à saturation sur le cuivre vers 1200° le transforme en siliciure et chlorure cuivreux qui se volatilise. Le lingot résiduel accuse une diminution de poids d'environ 20 0/0 et renferme moins de 50/0 de silicium combiné. Ce corps repris par le silicium en excès, en fournit un second, qui, dépouillé par la soude de l'excès de métalloïde non entré en réaction, renferme une proportion de silicium combiné voisine de 10 0/0. Telle est la quantité maxima de silicium susceptible de rester combinée avec le cuivre dans les conditions expérimentales ordinaires et en laissant l'alliage revenir lentement à la température ordinaire. Peut-être les siliciures à teneur plus élevée obtenus au four électrique par différents chimistes, ne seraient-ils que le résultat d'équilibres spéciaux, conséquences de très hautes températures, comme l'admet De Chalmot, ces équilibres, instables à des températures plus basses, ne pourraient se maintenir qu'à la faveur de *refroidissements très brusques*, capables d'empêcher la séparation d'une partie du silicium combiné. »

Il ressort nettement de la lecture de ce texte, que son auteur admettait non seulement un mais plusieurs siliciures à teneur plus élevée, sans toutefois insister sur ce fait, que l'hypothèse du refroidissement brusque nécessaire à leur maintien est en contradiction avec le refroidissement lent qu'il a indiqué comme indispensable à la production de SiCu^2 . Depuis 1901 jusqu'à notre communication du 27 novembre 1905, M. Vigouroux n'a pas, à notre connaissance, publié de résultats de nouvelles observations sur ce sujet. Sa réclamation de priorité nous paraît, dans ces conditions, exagérée.

Très gracieusement, au contraire, M. Vigouroux nous attribue une part dans la paternité de son siliciure SiCu^2 . Lorsque nous avons parlé du siliciure SiCu^2 , dans l'exposé de nos travaux sur les siliciures métalliques de la famille du fer, nous nous sommes basés sur les données mêmes de cet auteur. La formule du com-

(1) *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux* (18 juillet 1901).

posé défini de cuivre et de silicium, que nos cuivres siliciés pouvaient renfermer, était d'ailleurs, dans nos essais, d'une importance très secondaire, C'est néanmoins à la suite de faits observés dans le cours de ces expériences que nous avons été conduits à douter pour la première fois de l'existence du siliciure de M. Vigouroux.

En étudiant des siliciures industriels titrant 10, 15 et 200/0 de silicium total, M. Vigouroux a obtenu des résultats identiques à ceux que nous avons décrits antérieurement pour un cuprosilicium à 20 0/0. Il y a là, une généralisation intéressante des faits observés par nous et dont nous ne pouvons que nous déclarer satisfaits.

Dans son second mémoire, M. Vigouroux donne un procédé de préparation du siliciure SiCu^4 et fait connaître quelques propriétés de ce composé. Cette intéressante communication n'aurait cependant pas encore résolu le problème de la limite de siliciuration du cuivre et les recherches que nous avons faites sur ce sujet concernant l'influence de la température, de la teneur en silicium total et de la vitesse du refroidissement étaient indispensables pour la solution de cette question pour laquelle M. Vigouroux n'a apporté aucun document nouveau depuis 1901.

N° 17. — Nouvelle formule pour la détermination de la puissance calorifique des combustibles;
par M. E. LENOBLE.

Il y a peu de temps, M. Goutal a proposé, pour la détermination de la puissance calorifique des houilles, la très intéressante formule que voici :

$$P = 82 C + aV.$$

Dans cette formule, C représente le coke 0/0 sans cendres, V, les matières volatiles 0/0 sans humidité; a est un coefficient qui se détermine de la manière suivante : on calcule d'abord le poids V' des matières volatiles contenues dans la substance combustible supposée pure, $V' = \frac{V \times 100}{C + V}$, puis on tire la valeur de a du tableau suivant donné par M. Goutal :

$$a = 145-130-117-109-103-98-94-85-80$$

pour V' = 5- 10- 15- 20- 25-30-35-38-40

Cette formule est remarquable, en ce sens, qu'elle n'exige que les déterminations courantes : du coke, de l'humidité et des cendres.

Au lieu d'interpoler pour connaître la valeur de a qui correspond à V' , il vaut mieux tracer la courbe des valeurs de a ; c'est une première simplification.

Cette courbe est une branche d'hyperbole équilatère ramenée à des parallèles à ses asymptotes. Nous en avons calculé l'équation, qui est la suivante :

$$7aV' + 115a - 403V' = 19.735 \quad (1)$$

La concordance avec les valeurs de a calculées d'après M. Goutal est complètement satisfaisante; voici les résultats que l'on obtient:

	Avec l'équation.	D'après M. Goutal.
Pour $V' = 5$	$a = 145$	145
10	128,4	130
15	117,1	117
20	109	109
25	102,7	103
30	97,6	98
35	94	94

Remplaçons, dans la formule de M. Goutal, a par sa valeur tirée de l'équation (1), après avoir substitué à V' sa valeur en fonction de C et de V , nous aurons :

$$P = 82C + \frac{(12007V + 3947C)V}{163V + 23C} \quad (2)$$

En réduisant le deuxième terme, on obtient approximativement :

$$P = 82C + 73,66V + \frac{98CV}{C + 7V}$$

Voilà une deuxième simplification : en connaissant C et V , il est possible de déterminer immédiatement la valeur de P .

Mais, cette valeur de P est susceptible d'un maximum.

Désignons par k la somme des poids de l'humidité et des cendres contenues dans le combustible, nous avons :

$$C + V + k = 100 \quad (3)$$

Remplaçons, dans la formule (2), C par sa valeur tirée de l'équation (3), nous obtiendrons une équation du deuxième degré en V^2 , de la forme :

$$aV^2 + bV + c = 0$$

V sera réel à la condition que le $(b^2 - 4ac)$ de cette équation

soit ≥ 0 . Or, ce $(b^2 - 4ac)$ est un binôme du second degré en P , qui sera positif pour toutes les valeurs de P , non comprises entre les racines de l'équation qu'on obtient en égalant ce trinôme à zéro. On a :

$$P = \frac{(513.255 \pm 2 \times 42.488,198)}{49} (100 - k)$$

Dans le cas présent, la plus forte racine est un minimum inacceptable, tandis que la racine la plus faible est un maximum; sa valeur est $m = 87,4 (100 - k)$.

Les valeurs du maximum pour les différents cas s'obtiennent en remplaçant k , c'est-à-dire, la somme des poids de l'humidité et des cendres, par sa valeur :

Pour $k =$	$m = 8740$ calories
0	8658 —
1	8565 —
2	8478 —
3	
.	
.	
.	
.	
.	
10	7866 — , etc.

Ces résultats nous montrent qu'il n'est pas possible, bien souvent, de se servir de la formule de M. Goutal. En effet, il est hors de doute que nous possédons des charbons dont la puissance calorifique dépasse 9.000 calories. Scheurer-Kestner en cite qui atteignent, pour le combustible supposé pur, 9.200 calories. Ces charbons dépassent, par conséquent, le maximum de plus de 500 calories; or, la formule de M. Goutal donne des résultats qui atteignent rarement le maximum.

Il en résulte, que la formule de M. Goutal n'est pas encore la formule idéale; dans le cas des charbons ordinaires, elle peut donner une approximation suffisante, mais, avec les charbons riches, les résultats qu'elle fournit sont erronés. Et cela se comprend aisément, puisque cette formule suppose tous les combustibles constitués de la même manière; elle admet qu'ils contiennent tous le même charbon avec les mêmes matières volatiles; ce qui n'est pas, certainement.

Nouvelle formule. — Nous attirons l'attention des intéressés sur la formule du maximum que nous avons obtenue. Cette for-

mule se distingue par sa *grande simplicité*. En effet, elle exige simplement la connaissance :

1° De l'humidité, qu'on obtiendra par le séjour d'un échantillon dans une étuve à 105°, pendant 2 heures;

2° Des cendres, qu'on déterminera par l'incinération du précédent échantillon.

En appelant k la somme des deux poids, le pouvoir calorifique du combustible s'exprime par la formule :

$$P = 87,4 (100 - k).$$

Cette formule présente évidemment tous les inconvénients de la formule de M. Goutal; elle donne des résultats assez voisins, le plus souvent, de ceux de M. Goutal; mais elle se distingue et se recommande par sa très grande simplicité.

Voici à titre documentaire, les résultats fournis par trois échantillons de houilles ordinaires :

	Bombe Mahler.	Formule Goutal.	Notre formule.
Charbon n° 1.....	7305	7283	7298
Charbon n° 2.....	7229	7163	7183
Charbon n° 3.....	6578	6741	6743

N° 18. — Sur un nouveau mode de préparation de l'aldol et de l'aldéhyde crotonique; par MM. V. GRIGNARD et J. REIF.

Dans les méthodes actuellement employées pour la préparation de l'aldéhyde crotonique (Newbury et Orndorff, modifiée par Charon; Seyewetz et Bardin), le rendement est toujours considérablement affaibli par la formation très abondante de polymères. Cette polymérisation est due, sans aucun doute, à ce que l'aldol, une fois formé, reste en contact pendant un temps plus ou moins long avec l'agent de condensation. Aussi avons-nous pensé qu'il pourrait être avantageux de soustraire l'aldol à cette action, au fur et à mesure de sa formation, et nous avons, pour cela, opéré en présence d'éther.

Après comparaison des agents de condensation utilisés par les auteurs précédents, nous avons, comme MM. Seyewetz et Bardin, donné la préférence au sulfite de soude et nous l'employons également en solution aqueuse saturée; soit à peu près à 15 0/0 de sulfite anhydre, à la température ordinaire.

Voici comment nous pratiquons la condensation :

Dans un ballon d'environ 1500 cm. c., on met 200 gr. d'éther et 200 gr. d'éthanal préalablement refroidis à 0°, puis on ferme incomplètement le ballon par un bouchon portant un thermomètre qui descend jusqu'au fond et un petit tube à entonnoir. Au moyen de ce tube, on introduit, par petites portions de 10 à 15 cmc., 75 à 80 cmc. de la solution froide de sulfite, en ayant soin d'agiter sans interruption et très énergiquement, et de maintenir la température entre 5° et 10°. Pour cela, aussitôt que la température du liquide approche de 10°, il suffit de plonger le ballon, sans cesser d'agiter, dans une terrine d'eau glacée, jusqu'à ce que le thermomètre soit redescendu vers 5-6°. Comme le sulfite de soude devient beaucoup moins soluble lorsque sa solution s'est saturée d'aldéhyde et d'éther, il précipite partiellement et il en résulte que les thermomètres ordinaires sont très difficiles à lire à l'intérieur du ballon; aussi est-il préférable d'employer ici un thermomètre à basses températures, un thermomètre à toluène, par exemple, dans lequel les températures au dessus de 0° se trouveront en dehors du ballon.

L'addition du sulfite est complète en 15 à 20 minutes; on continue alors d'agiter sans refroidir et la température ne tarde pas à atteindre 25 à 26°. Mais la condensation de l'aldéhyde est déjà assez avancée pour qu'il ne se produise pas d'ébullition, bien que le mélange opératoire entre en pleine ébullition vers 24-25°, avant condensation. On constate en même temps un autre phénomène qui est la redissolution presque instantanée du sulfite de soude primitivement déposé.

On se maintient alors entre 25 et 28° pendant 5 à 10 minutes sans cesser d'agiter et en refroidissant le ballon dans la glace ou sous un courant d'eau fraîche, autant qu'il est nécessaire. Lorsque la température a de la peine à se relever, on rajoute 10 à 15 cmc. de la solution condensante, puis, en continuant l'agitation, on laisse monter la température jusqu'à 30-32°. A ce moment, la solution aqueuse prend souvent une teinte légèrement jaunâtre : l'opération est terminée et il faut ramener de suite à la température ordinaire pour décantier.

On sépare donc la faible couche aqueuse qui n'a pas reprécipité, en général, par refroidissement et on l'agite deux fois avec son volume d'éther (en pratique, une seule agitation est même suffisante). Les solutions éthérées réunies sont lavées avec une petite quantité d'une solution saturée de bicarbonate de soude, on

décante, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille l'éther au bain-marie, sans dépasser 60°.

Le résidu est à peu près incolore et n'a pas d'odeur crotonique appréciable, ce qui tient à ce que la condensation précédente n'a donné absolument que de l'aldol. On le met dans un ballon aussi petit que possible (environ 200 cmc.), surmonté d'une colonne droite de 30 à 35 cm.

On distille à petit feu, d'abord jusqu'à 80°, et on recueille un mélange d'éther, d'une trace d'aldéhyde crotonique et même d'un peu d'éthanal. La décomposition de l'aldol commence lorsque le thermomètre de la colonne marque 84 à 85°, pour les solutions qui ont été convenablement desséchées, 10° plus haut environ, pour les autres. La décomposition peut et doit être réalisée entièrement sans modifier la flamme et sans que la température marquée par le thermomètre varie sensiblement; si l'on veut obtenir de bons résultats, il faut absolument éviter d'aller trop vite; la décomposition, pour une bonne opération, doit durer environ trois heures.

Dans ces conditions, on ne trouve pas trace de polymères.

On sature de chlorure de calcium le produit distillé, on sépare la solution aqueuse, et on sèche de nouveau avant de distiller la couche supérieure qui est constituée uniquement par de l'aldéhyde crotonique.

Le mécanisme de cette préparation est très simple.

La solution aqueuse de sulfite dissout d'abord une certaine quantité d'éthanal qui se condense très rapidement en aldol; mais en présence d'une quantité relativement considérable d'éther et grâce à l'agitation permanente et énergique du liquide, cet aldol est enlevé de suite et à peu près intégralement à son dissolvant aqueux, tandis qu'il est remplacé par une nouvelle proportion d'aldéhyde, et ainsi de suite. L'élévation de la température, vers la fin de l'opération, a pour but d'exagérer l'activité condensante du sulfite, alors que la concentration de l'aldéhyde diminue.

Lorsque l'opération a été bien conduite, le rendement atteint 48 à 50 0/0. Puisqu'il n'y a pas de polymères, le déficit est dû uniquement aux pertes d'aldéhyde par volatilité, qui sont malheureusement assez difficiles à éviter. Nous avons essayé d'y arriver en adaptant à notre ballon un réfrigérant à reflux, mais nous avons fait ces essais pendant l'été, alors que l'eau de la canalisation était à 16 ou 17°, si bien que ce dispositif s'est montré absolument inefficace.

Mais on peut espérer qu'en améliorant les conditions de réfri-

gération, par exemple en opérant pendant l'hiver, ou en faisant passer dans le réfrigérant de l'eau préalablement refroidie, on arrivera à augmenter sensiblement le rendement.

Il est d'ailleurs probable que ce procédé pourra s'appliquer avantageusement à d'autres condensations analogues.

(Institut de Chimie de Lyon, Laboratoire de Chimie générale.)

N° 19. — Éthérification des alcools terpéniques tertiaires, spécialement du linalol et dosage de cet alcool dans les huiles essentielles; par M. Victor BOULEZ.

On n'est pas arrivé jusqu'à présent à éthérifier intégralement le linalol et par conséquent à le doser par le procédé général de l'acétylation. La cause en serait due à ce que cet alcool s'isomériserait facilement, ce qui ne serait pas un inconvénient sérieux, au point de vue de son dosage, si l'éthérification avait lieu normalement; et ensuite à ce que dans les conditions usuelles, il est décomposé sous l'action des acides. Il est certain aussi que sa qualité d'alcool tertiaire devait le rendre rebelle à l'éthérification et être un obstacle à son dosage par ce moyen.

Comme l'importance du rôle que cet alcool joue dans la composition des huiles essentielles est considérable, étant donné qu'il est, sans doute, le constituant des essences le plus répandu et le plus notable, il est vraiment fâcheux de se trouver incapable de le déterminer quantitativement.

Cette lacune pourra être comblée par le procédé suivant qui, malgré les expériences antérieures faisant supposer que l'éthérification complète du linalol n'était pas possible par acétylation, recourt à ce processus si commode, mais dans des conditions particulières dérivant d'un principe nouveau.

Ce nouveau mode d'acétylation diffère de l'habituel en ce que le linalol, au lieu d'être éthérifié à l'état concentré, est dilué dans un solvant approprié, qui peut sans doute varier, mais j'ai choisi pour plusieurs raisons l'essence de térébenthine.

L'essence, contenant le linalol, et la térébenthine étant mélangées, dans des proportions que j'indiquerai plus loin, sont additionnées, comme de coutume, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu; ce mélange porté à l'ébullition pendant un temps suffisant est traité pour le reste comme d'habitude.

Dans ces conditions, l'éthérification est complète et le titrage des éthers fournit la quantité de linalol réellement contenue dans l'essence examinée.

Je me suis arrêté, pour le moment, au mode opératoire ci-après :

On mélange cinq grammes d'essence ou de linalol pur avec 25 grammes d'essence de térébenthine dans un flacon à long col surmonté d'un système évitant les pertes pendant l'ébullition.

Après addition de 40 grammes d'anhydride acétique et de 3 à 4 grammes d'acétate de sodium fondu, on chauffe à une douce ébullition pendant trois heures; ensuite on traite le contenu du flacon par l'eau distillée chaude en maintenant au bain-marie pendant 1/2 heure.

On effectue la séparation de l'eau et de l'essence à l'entonnoir à boule, lave d'abord l'essence à l'eau distillée renfermant du carbonate de soude et ensuite parachève les lavages avec de l'eau distillée chaude. On coule l'essence dans un flacon bien sec et l'on ajoute pour la dessécher du sulfate de soude anhydre. On pèse 1 gramme environ, mais exactement, de l'essence filtrée pour la saponifier avec 25 cm³. de potasse alcoolique $\frac{n}{4}$, et l'on détermine comme d'ordinaire la quantité d'acétyle fixé, évaluée en KOH. Par le calcul, on la reporte à 100 grammes du mélange. Dans celui-ci, il y a 83^{gr},3 d'essence de térébenthine et 16^{gr},7 d'essence, il faut donc connaître la quantité de KOH qui revient à la térébenthine. Pour la fixer, on acétyle 30 grammes d'essence de térébenthine, exactement, comme on l'a fait pour le mélange et le chiffre trouvé ramené à 83^{gr},3 sera déduit du total obtenu à l'analyse du mélange.

Le nombre restant appartient aux 16^{gr},7 d'essence et le calcul nous donnera rapidement la quantité 0/0 et ensuite la teneur en linalol de l'essence primitive.

L'éthérification de la térébenthine est à peu près nulle, mais il faut néanmoins en tenir compte.

Une térébenthine distillant à peu près complètement de 156° à 158°, ayant un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -29^\circ 12$, après 3 heures d'acétylation, absorbait 1^{gr},05 KOH/0, soit pour 83^{gr},3 : 0^{gr},874 KOH.

Ce nombre est soustrait, comme il est dit, de celui donné par l'analyse du mélange, et peut être déterminé sur un échantillon copieux de térébenthine dont on fait provision pour les analyses postérieures.

Pour contrôler cette méthode, je me suis servi d'un linalol pur distillant à 84-86°C. sous 12 mm. de pression et ayant un pouvoir rotatoire de $-13^\circ 30$.

Il est intéressant de comparer les chiffres obtenus par ma méthode d'éthérification avec ceux fournis par l'acétylation ordinairement employée.

Linalol trouvé par l'ancienne méthode :

	Linalol.
I.....	47.30 %
II.....	47.32

Linalol trouvé par la nouvelle méthode :

	Linalol.]
I.....	98.00 %
II.....	100.05

La méthode appliquée à des essences de Linaloë donne les résultats suivants en comparaison avec ceux obtenus par l'ancienne méthode :

	Essence de linaloë A. Linalol libre.	Essence de linaloë B. Linalol libre.
Par l'ancienne méthode.....	39.34 %	47.35 %
—	42.05	48.12
Par la nouvelle méthode.....	78.07	88.60
—	78.24	88.75

Ces exemples montrent d'une manière frappante que, par l'ancienne méthode, l'éthérification n'est que partielle, tandis que par la nouvelle elle semble complète.

Il est donc prouvé que par l'emploi de l'essence de térébenthine on a un moyen d'éthérifier des alcools sensibles ou rebelles comme certains alcools terpéniques ou les alcools tertiaires.

Il faudra vérifier s'il n'y a pas là plus qu'une application particulière, mais un principe susceptible de généralisation : « en diluant un alcool dans un dissolvant approprié on peut reculer les limites d'éthérification jusqu'à l'éthérification complète. »

C'est à ce point de vue surtout que la méthode me paraît intéressante, en dehors de son utilité immédiate pour le dosage du linalol.

Les expériences suivantes expliquent le rôle de la térébenthine comme diluant et les conditions qui ont inspiré ma méthode.

Si au lieu de prendre les proportions citées : 5^{es}. d'essence et 25^{es}. térébenthine, je dilue le linalol dans son poids de térébenthine, l'éthérification a progressé, sur le résultat obtenu par acé-

tylation ordinaire, mais a diminué par rapport à celle par la nouvelle méthode, et l'on trouve dans le linalol pur ci-dessus, 57 0/0 de linalol.

D'autre part si au lieu d'un hydrocarbure terpénique ou indifférent à l'éthérification, on emploie un diluant pouvant s'éthérifier, par exemple l'isomère primaire du linalol ou géraniol dans le rapport poids pour poids du linalol et du géraniol, après déduction de la quantité de géraniol qui avait été analysé préalablement par acétylation, je retrouve dans le linalol 47,30 0/0 d'alcool $C^{10}H^{18}O$, c'est-à-dire le même nombre que par l'acétylation du linalol pur non dilué.

Il ressort de ces expériences, que l'on ne peut dépasser certaines limites de concentration d'éthers formés dans l'éthérification de certains alcools et qu'aussitôt qu'elles sont atteintes l'éthérification est arrêtée. Ces limites peuvent être reculées jusqu'à l'éthérification intégrale par l'emploi de diluants. De plus, l'emploi de ceux-ci permet d'éviter la décomposition secondaire des alcools, pendant l'éthérification incomplète, et les éthers de ces mêmes alcools sont plus stables et échappent pour un certain temps à l'action destructive que les acides ont sur l'alcool générateur.

Le principe de cette méthode est donc différent de celui des méthodes habituelles d'éthérification où l'on cherche, au contraire, à réaliser la concentration la plus grande des corps en présence.

L'essence de térébenthine a-t-elle par elle-même une influence favorable sur l'éthérification dans le cas dont nous nous occupons? C'est ce qu'il y aurait lieu d'examiner.

Des essais, faits pour appliquer cette méthode au dosage d'autres alcools tertiaires, paraissent devoir donner des résultats satisfaisants : tel est le cas du terpinéol qui ne pouvait non plus être dosé par acétylation, mais il faudrait peut-être modifier légèrement les conditions du procédé.

Cette méthode pourrait aussi trouver une application à l'analyse des essences visqueuses, dont l'éthérification est très difficile à cause de leur viscosité.

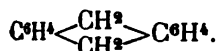
La méthode est donc susceptible d'extension et il y a là un certain champ de recherches intéressantes. Je me réserve à l'occasion d'en poursuivre un certain nombre, car le principe me semble pouvoir trouver des généralisations.

En attendant pour l'étude et l'analyse des huiles essentielles renfermant du linalol, cette méthode répondait à un véritable besoin qui se trouve maintenant satisfait.

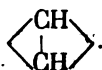
N° 20. — Formule de constitution de l'octohydrure d'anthracène ; par M. Marcel GODCHOT.

La théorie permet de prévoir l'existence de douze octohydrures d'anthracène ; ceux-ci peuvent se ranger en deux groupes distincts, renfermant chacun six hydrures.

Le premier groupe comprendrait les octohydrures d'anthracène qui ne possèdent plus la barre d'attache unissant les deux atomes de carbone γ ; ces octohydrures peuvent être considérés comme des dérivés hexahydrogénés du dihydrure d'anthracène,



Le second groupe comprendrait, au contraire, les octohydrures d'anthracène qui possèdent encore cette barre d'attache ; leur formule doit renfermer le complexe



Les nombreuses réactions, que nous avons étudiées, nous ont déjà permis de ranger l'octohydrure d'anthracène, préparé par nous, dans le premier groupe des octohydrures (1) ; nous adopterons provisoirement, pour le représenter, la formule $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$, nous réservant d'exposer, dans ce mémoire, les arguments qui la rendent vraisemblable.

I. — Oxydation de l'octohydrure d'anthracène par le permanganate de potassium.

Nous avons effectué cette oxydation en milieu aqueux ou en milieu acétonique. Les résultats obtenus dans les deux cas se sont trouvés être identiques.

1° Oxydation en milieu aqueux. — Une partie d'octohydrure d'anthracène finement pulvérisé est mis en contact avec 60 parties d'eau ; après avoir porté le tout à la température de 80°, on y verse peu à peu une solution aqueuse, saturée, renfermant 3 parties de permanganate de potassium.

On maintient la liqueur légèrement acide en ajoutant de temps en temps de l'acide sulfurique dilué ; on chauffe ainsi pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore. Après filtration, la liqueur est concentrée, puis agitée avec de l'éther ordinaire. La solution étherée, après évaporation, aban-

(1) Godchot, C. R., 1904, p. 1573 ; 1905, p. 251-252.

donne des cristaux d'acide orthophtalique. Cet acide a été caractérisé par différentes propriétés ; les cristaux obtenus dans l'oxydation, purifiés par cristallisation, étaient fusibles à 211° (l'acide orthophtalique fond à 213°). Les analyses effectuées sur le produit nous ont donné le résultat suivant : C 0/0, 57.58 ; H 0/0, 3.82 — calc. : C 0/0, 57.8 ; H 0/0, 3.6. Le dosage acidimétrique nous a, en outre, montré que 100 parties de cet acide renfermaient 99.74 d'acide phtalique vrai.

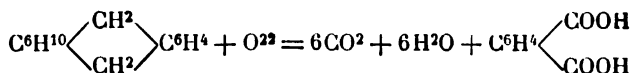
Si, au lieu d'opérer à 80° , on adopte pour l'oxydation la température de 15° , on obtient le même résultat avec cette seule différence que plusieurs jours sont nécessaires pour arriver à la décoloration des liqueurs.

2° *Oxydation en milieu acétonique.* — Dans le but d'obtenir une oxydation moins profonde, nous avons tenté l'oxydation en utilisant l'acétone ordinaire comme dissolvant. Le mode opératoire était le suivant : une partie de carbure est dissoute dans 50 parties d'acétone ordinaire ; dans cette solution, maintenue entre 15 et 20° , on projette par petites portions 4 parties de permanganate de potassium ; au fur et à mesure de l'oxydation, on ajoute de l'acide sulfurique dilué, afin de maintenir la liqueur légèrement acide. La décoloration étant effectuée, on filtre ; après élimination de l'acétone par distillation, on reprend le résidu par l'éther. La solution étherée, évaporée, abandonne des cristaux qui, comme précédemment, furent reconnus être de l'acide orthophtalique.

Il résulte donc des expériences précédentes qu'il est possible de brûler complètement un des trois noyaux hydrobenzéniques par lesquels on peut représenter l'octohydrure d'anthracène. Dans les mêmes conditions d'oxydation, l'anthracène présente, au contraire, une grande stabilité. Il est assez vraisemblable que ce noyau, si facilement oxydable, renferme à lui seul les 6 atomes d'hydrogène fixés sur la molécule dihydroanthracénique ; c'est là une des raisons qui nous ont porté à représenter l'octohydrure d'anthracène par la formule (1) plutôt que par la formule (2).

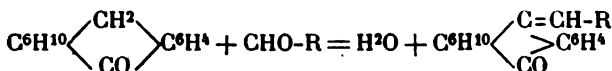


L'équation, qui rend compte de la formation de l'acide phtalique, est alors la suivante :

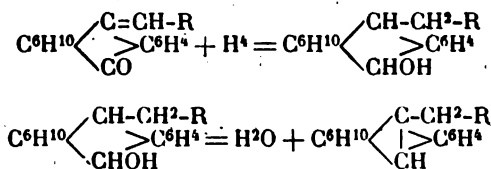


II. — Action des aldéhydes aromatiques sur l'hexahydroanthrone.

L'hexahydroanthrone, préparée par nous en oxydant l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique, est susceptible de s'unir aux aldéhydes aromatiques, en présence des alcalis, en donnant naissance à des composés résultant de l'union d'une molécule d'aldéhyde et d'une molécule d'acétone, avec élimination d'une molécule d'eau. L'équation générale représentant ce nouveau type est la suivante :



En réduisant le composé obtenu au moyen de l'alcool absolu et du sodium, nous avons préparé un alkyl-octohydroanthranol secondaire qui, par perte d'une molécule d'eau, nous a fourni un alkyl-hexahydrure d'anthracène :



Nous allons passer en revue ces différents composés.

Benzylidène-hexahydroanthrone $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{array}{c} \diagup \text{C=CH.C}^6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$. — Ce

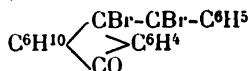
composé s'obtient en ajoutant une molécule de benzylal à une molécule d'hexahydroanthrone dissoute dans l'alcool à 95°; après addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse, on abandonne cette liqueur alcoolique, pendant plusieurs heures, à la température ordinaire. La benzylidène-hexahydroanthrone, peu soluble, se dépose cristallisée; après essorage et purification des cristaux dans l'éther acétique, on obtient le composé benzylidénique dans un grand état de pureté.

La benzylidène-hexahydroanthrone se présente sous la forme de belles aiguilles prismatiques, légèrement jaunâtres, fusibles vers 137-138°.

Analyse. — C 0/0, 87.40; H 0/0, 7.28. — calc. pour $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}$: C, 87.50; H, 6.94.

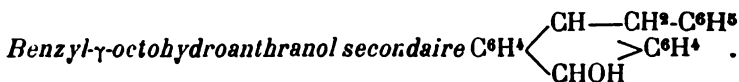
Peu soluble à chaud dans l'alcool, ce dérivé se dissout très bien dans l'éther acétique, la ligroïne, le benzène ou le chloroforme. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Elle ne fournit pas de semicarbazone ni d'oxime. Ce dernier fait montre une fois de plus que l'aptitude réactionnelle du groupe CO disparaît lorsque les atomes d'hydrogène, unis au deuxième atome de carbone γ , sont substitués par d'autres radicaux.

Dibromure de benzylidène-hexahydroanthrone



— Ce dibromure se prépare lorsqu'on ajoute une molécule de brome à une molécule de benzylidène-hexahydroanthrone dissoute dans le sulfure de carbone. La réaction terminée après élimination du dissolvant, on obtient une masse cristalline qui, lavée à l'eau, est reprise ensuite par l'alcool tiède. Par refroidissement, le dibromure de benzylidène-hexahydroanthrone se dépose cristallisé sous forme de petits prismes, incolores, fusibles à 160° avec décomposition. Il est peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans le chloroforme, le benzène. Il fournit une coloration jaunée avec l'acide sulfurique concentré.

Analyse. — Br 0/0, 35.93 — calc. pour $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{OBr}_2$: Br, 35.71.



— Nous avons obtenu cet alcool par réduction de la benzylidène-hexahydroanthrone au moyen de l'alcool absolu et du sodium.

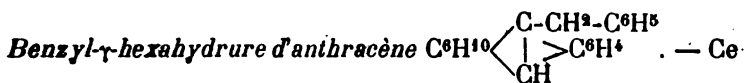
On dissout 10 gr. de benzylidène-hexahydroanthrone dans 350 gr. d'alcool absolu; à la solution maintenue en ébullition, on ajoute 10 gr. de sodium coupé en morceaux; la liqueur, jaune au début, prend peu à peu une teinte brune. La réduction terminée, après addition d'eau froide, on reprend par l'éther ordinaire l'huile qui surnage. La solution étherée, lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur du sulfate de sodium sec, est évaporée; la masse huileuse, résultant de l'évaporation, cristallise peu à peu. Par des cristallisations répétées dans l'alcool faible, on obtient le benzyl-octohydroanthranol dans un grand état de pureté.

Le benzyl-octohydroanthranol secondaire se présente sous la forme de grandes aiguilles incolores, fusibles à 169°.

Analyse. — C 0/0, 86.39; H 0/0, 8.53 — calc. pour $\text{C}^{21}\text{H}^{24}\text{O}$: C, 86.30; H, 8.21.

Ce composé est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène ; ses solutions ne présentent pas de fluorescence. Il fournit une coloration jaune avec l'acide sulfurique concentré. Il ne donne pas de phényluréthane.

Distillé, même dans le vide, il perd une molécule d'eau en donnant un carbure ; il se conduit ainsi comme l'octohydroanthranol lui-même.



carbure, qui résulte de la décomposition par la chaleur du benzyl-octohydroanthranol, s'obtient plus régulièrement en chauffant pendant une heure, une partie de cet alcool avec cinq parties de bisulfate de potassium desséché. La déshydratation effectuée, on reprend le produit de la réaction par l'éther ; après concentration de la liqueur étherée, on obtient un produit sirupeux qui, soumis à une distillation fractionnée dans le vide, fournit un liquide, bouillant vers 255-258° sous une pression de 20 mm. ; celui-ci est constitué par du benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène-β ; il est bien caractérisé par le picrate auquel il donne naissance.

Le benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène bout, sans décomposition, vers 255-258° sous une pression de 20 mm. Refroidi à -20°, il ne cristallise pas. L'eau ne le dissout pas ; ses meilleurs dissolvants à chaud sont l'alcool, le benzène, l'éther ; les solutions présentent une très belle fluorescence bleue.

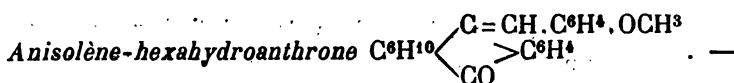
Par son mode de production, le benzyl-γ-hexahydrure d'anthracène est au benzyl-γ-octohydroanthranol ce que l'hexahydrure d'anthracène est à l'octohydroanthranol lui-même.

Analyse. — C 0/0, 91.62 ; H 0/0, 8.25 — calc. pour $C^{21}H^{22}$: C, 91.96 ; H, 8.03.

Picrate. — On obtient cette combinaison en ajoutant une solution alcoolique de benzyl-hexahydrure d'anthracène à une solution alcoolique d'acide picrique. Le picrate se précipite en belles aiguilles jaunes, fusibles à 120°, répondant à la formule $C^{21}H^{22} \cdot C^6H^2(OH)(NO_2)^3$. Il est très soluble dans le benzène, l'acétone, la ligroïne. L'eau le décompose en régénérant le carbure et l'acide picrique.

Analyse. — N 0/0, 8.28 — calc. pour $C^{27}H^{25}O^7N^3$: N, 8.3.

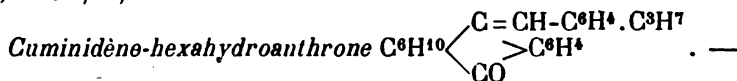
Nous avons étudié également l'action sur l'hexahydroanthrone des aldéhydes aromatiques et camphrique.



Ce composé se prépare en suivant le mode opératoire indiqué plus haut pour l'obtention de la benzylidène-hexahydroanthrone. On ajoute une molécule d'aldéhyde anisique à une molécule d'hexahydroanthrone dissoute dans l'alcool ordinaire; après addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse, on abandonne, pendant 24 heures, cette liqueur alcoolique à la température ordinaire. L'anisolène-hexahydroanthrone, qui s'est précipitée peu à peu, est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther acétique.

L'anisolène-hexahydroanthrone se présente sous la forme de petites tables jaunes, fusibles vers 152° . Elle est peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans l'éther acétique, le benzène ou le chloroforme. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Comme le dérivé benzylidénique, elle ne s'unit ni avec l'oxyammoniaque, ni avec la semicarbazide.

Analyse. — C 0/0, 82.63; H 0/0, 6.99 — calc. pour $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{O}$: C, 83.05; H, 6.91.



On obtient ce produit en remplaçant l'aldéhyde anisique par l'aldéhyde cuminique dans la préparation précédente; on purifie le composé obtenu par cristallisations répétées dans l'éther acétique.

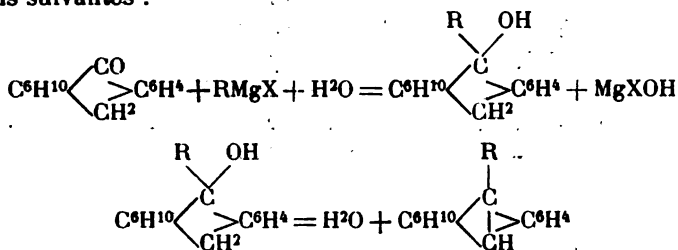
La cuminidène-hexahydroanthrone constitue de petites feuilles jaunâtres, fusibles à 148° . Elle est assez soluble dans le benzène, l'acétone, l'éther acétique. Avec l'acide sulfurique concentré, elle fournit une coloration rouge.

Analyse. — C 0/0, 87.12; H 0/0, 8.15 — calc. pour $\text{C}^{24}\text{H}^{26}\text{O}$: C, 87.30; H, 7.90.

III. — Action des composés magnésiens des carbures aromatiques halogénés sur l'hexahydroanthrone.

Les dérivés magnésiens des carbures aromatiques halogénés, dont M. Grignard a indiqué les heureuses applications, sont susceptibles de réagir sur l'hexahydroanthrone avec formation des alcools tertiaires prévus par la théorie. Toutefois, ces dérivés, étant peu stables, disparaissent; ils se déshydratent avec une très grande facilité en donnant naissance à des alkyl-hexahydrures

d'anthracène. Ces réactions sont représentées par les deux équations suivantes :



1° Action du chlorure de benzylmagnésium.

Benzyl-hexahydrure d'anthracène $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{CH}_2\text{C}^6\text{H}_5) \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$. — Dans

un ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on place 1^{er},2 de magnésium et une solution renfermant 50 gr. d'éther anhydre et 6^{er},3 de chlorure de benzyle. On provoque la réaction par l'addition d'un petit cristal d'iode et on achève la dissolution du métal en chauffant pendant quelque temps. A cette solution éthérée de chlorure de benzylmagnésium ainsi obtenue et refroidie à 10°, on ajoute ensuite 10 gr. d'hexahydroanthrone, dissous dans 100 gr. d'éther anhydre. On constate l'apparition d'un précipité jaune rougeâtre qui augmente, si on maintient la liqueur en ébullition. On ajoute de l'eau avec précaution, puis de l'acide chlorhydrique très dilué ; on décante enfin la solution éthérée qui renferme le produit cherché.

Cette solution, lavée aux alcalis étendus, est abandonnée à l'évaporation ; il se sépare alors une huile jaune, qui se trouve être un mélange de benzyl-octahydroanthranol tertiaire et de benzyl-hexahydrure d'anthracène. Lorsqu'on distille ce mélange dans le vide, l'alcool achève de se déshydrater et on isole alors un produit défini, bouillant vers 255-258° sous une pression de 20 mm. L'analyse de ce composé montre qu'il répond à la formule d'un benzyl-hexahydrure d'anthracène.

Analyse. — C 0/0, 91.75 ; H 0/0, 8.32 — calc. pour $\text{C}^{21}\text{H}^{22}$: C, 91.96 ; H, 8.03.

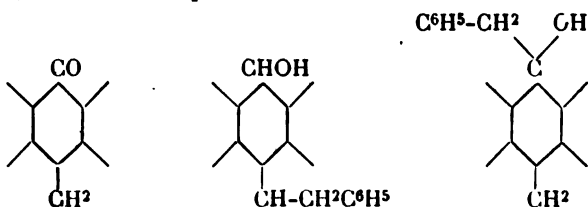
Nous avons reconnu que cet hydrure était identique au benzyl-hexahydrure d'anthracène, préparé en partant du benzyl-γ-octahydroanthranol secondaire. En effet, ces deux carbures, liquides tous les deux, possèdent le même point d'ébullition : 255-258° sous 20 mm. ; ils ont la même densité à 0°, $D = 1,253$. La même con-

clusion ressort de la comparaison des picrates; si on ajoute une solution concentrée de benzyl-hexahydrure d'anthracène tertiaire dans l'alcool à une solution alcoolique d'acide picrique, on isole un picrate cristallisé, fusible à 120° , identique en tous points au picrate de benzyl-hexahydrure d'anthracène secondaire.

Analyse. — N 0/0, 8.15 — calc. pour $C^{27}H^{33}O^7N^3$: N, 8.34.

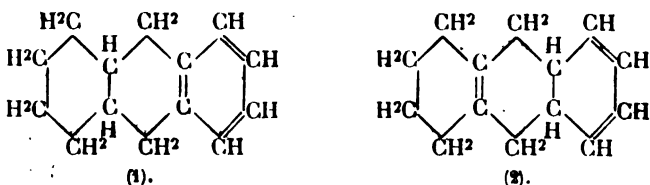
CONCLUSIONS. — L'identité de ces deux benzyl-hexahydrures d'anthracène, obtenus par deux réactions différentes, constitue un fait auquel nous attachons une grande importance; elle nous a permis d'être fixé sur la répartition dans la molécule des atomes d'hydrogène d'addition.

Les formules de l'hexahydroanthrone, du benzyl-octohydroanthranol secondaire et du benzyl-octohydroanthranol tertiaire renferment respectivement les complexes suivants :



Or, nous venons de démontrer que les carbures, obtenus par déshydratation des benzyl-octohydroanthranols secondaire et tertiaire, sont identiques; il en résulte que les six atomes d'hydrogène d'addition, fixés sur la molécule de l'anthrone, sont répartis symétriquement par rapport à un plan médian horizontal, perpendiculaire au plan du tableau.

L'octohydrure d'anthracène γ , dont dérive l'hexahydroanthrone étudiée ici, doit évidemment présenter cette même condition de symétrie. Or, parmi les six octohydrures d'anthracène γ , prévus par la théorie, deux seulement possèdent cette condition et sont représentés par les formules de constitution :



On peut donc rechercher quel est celle de ces deux formules qui convient pour représenter l'octohydrure d'anthracène étudié

par nous? La première de ces deux formules paraît le plus vraisemblable.

Nous avons, en effet, montré plus haut que l'octohydrure d'anthracène, oxydé par le permanganate de potassium, fournit de l'acide orthophthalique : ce fait de brûler aussi facilement un noyau appartenant au noyau anthracénique, nous autorise à penser que les atomes d'hydrogène d'addition sont fixés progressivement et sans interruption sur les atomes de carbone qui se succèdent dans la chaîne.

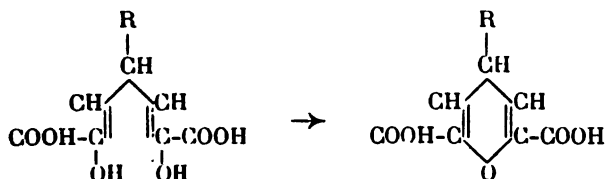
En outre, le benzène, hydrogéné au moyen de la réaction catalytique au nickel, ne fournit que du cyclohexane; le naphthalène, hydrogéné par le même procédé, donne un tétrahydrure de naphthalène dont les quatre atomes d'hydrogène d'addition sont situés dans un seul noyau (1). Il semble donc qu'un noyau se sature d'hydrogène avant qu'un autre ne commence à s'hydrogéner.

Les analogies prêtent à penser qu'il en est de même avec l'anthracène; aussi croyons-nous que l'octohydrure d'anthracène possède la formule (1) plutôt que la formule (2).

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Jungfloisch, à l'Ecole supérieure de pharmacie.)

N° 21. — Recherches dans la série du pyrane (VI). Acides γ -pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarboniques $C^8H^{12}-8O^5$; par MM. E.-E. BLAISE et H. GAULT.

Les acides γ -pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarboniques se préparent très facilement, comme nous l'avons déjà indiqué, à partir des acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques, par simple élimination d'une molécule d'eau.



Ces acides jouissent de toutes les propriétés des acides bibasiques : ils donnent facilement des sels, des éthers, et en général tous les dérivés de leurs fonctions acides.

(1) LEROUX, C. R., t. 132. p. 672.

En ce qui concerne les sels, il est tout aussi difficile de les isoler, à l'état de pureté absolue que dans le cas des acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques. Les sels de cuivre ont ceci de particulier, qu'ils ne peuvent être desséchés à l'étuve à 100° sans se décomposer partiellement. Les dichlorures d'acides correspondants sont liquides, sauf dans le cas du premier terme, et, soumis à la distillation fractionnée, se décomposent, même dans le vide absolu.

Nous avons étudié ces acides pyranedicarboniques à différents points de vue.

Nous avons essayé successivement de les transformer en pyranes correspondants, en dérivés pyridiques et en dérivés pyroniques. Tous les essais que nous avons effectués sont restés sans résultats.

Nous avons entrepris ensuite l'étude détaillée des propriétés de l'oxygène pyranique : dans aucun cas, nous n'avons pu constater la formation de sels, ni de sels doubles à l'oxygène, dans quelques conditions que nous nous soyons placés. De même, par action directe des halogènes, nous n'avons pu parvenir à isoler des sels de pyryle analogues à ceux décrits par M. Fosse (1). Il se forme uniquement des dérivés d'addition dihalogénés à l'oxygène, remarquables par leur instabilité caractéristique vis-à-vis des iodures alcalins et des agents d'hydrolyse. Ceci constitue un point particulièrement intéressant, sur lequel nous aurons l'occasion de revenir plus en détail.

Les dérivés dibromés sont cristallisés et tout à fait incolores ; le dérivé dichloré de l'acide pyranedicarbonique se présente, au contraire, sous forme d'un liquide visqueux, également incolore.

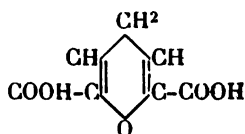
La constitution des acides γ -pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarboniques est établie par leur préparation à partir des acides $\alpha\alpha'$ -dicétopiméliques. Ils en dérivent, en effet, par élimination d'une molécule d'eau, et cette élimination ne peut se faire qu'entre les deux fonctions cétoniques.

En effet, le titrage des acides pyraniques et la recherche du poids moléculaire d'un de leurs éthers montrent, que ces acides ne peuvent être que bibasiques et monomoléculaires. De plus, en faisant agir la phénylhydrazine et l'acétate de semicarbazide sur un sel de l'acide pyranedicarbonique, on n'obtient, en aucun cas, de phénylhydrazone ou de semicarbazone : les fonctions cétoniques ont donc disparu dans la molécule. Enfin,

(1) FOSSE, *Ann. de Ch. et Ph.*, t. 2, p. 283 ; 1904.

en effectuant l'hydrolyse de l'acide pyranique dans des conditions déterminées, on repasse facilement à l'acide dicétopimélique correspondant.

I. — *Acide γ -pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonique*



On dissout à température ordinaire un poids quelconque d'acide dicétopimélique dans cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré. La dissolution s'effectue sans aucun dégagement de chaleur et est presque immédiate, si l'on est parti d'acide dicétopimélique finement pulvérisé. Au bout de quelques heures, la solution obtenue, toujours colorée en rouge brun, est versée sur de la glace, et l'acide pyranique correspondant se précipite immédiatement à l'état solide. On essore, et après avoir abondamment lavé à l'eau, il est utile de reprendre la masse cristalline obtenue par une certaine quantité d'eau à 60° ou 70°, afin d'éliminer complètement les dernières traces d'acide sulfurique. On essore à nouveau et on lave à plusieurs reprises à l'alcool. L'acide pyranedicarbonique se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, soluble dans une grande quantité d'eau à l'ébullition, insoluble dans l'éther, l'alcool, le benzène et, en général, dans tous les dissolvants organiques. Par recristallisation dans un excès d'eau bouillante, on obtient de longues aiguilles parfaitement incolores et infusibles sans décomposition.

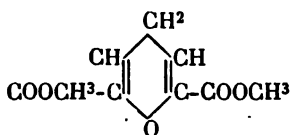
Analyses. — Subst., 0^{gr},2180; CO₂, 0^{gr},3939; H₂O, 0^{gr},0696; C 0/0, 49.28; H, 3.57 — calculé : C⁷H⁶O⁵ (=170); C 0/0, 49.41; H, 3.52. — Subst., 0^{gr},1452; 0^{gr},2879; NaOH n/2, 3^{cc},8; 6^{cc},7; M, 166; 171.84 — calculé : C⁷H⁶O⁵; M, 170.

γ -Pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonate de cuivre



On le prépare par double décomposition entre le sel de sodium de l'acide et le sulfate de cuivre. On obtient une poudre bleue amorphe dont la coloration s'altère à la lumière.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3740; CO₂, 0^{gr},3859; H₂O, 0^{gr},1325; CaO, 0^{gr},0904; C 0/0, 38.07; H, 3.96; Cu, 21.17 — calculé : C⁷H¹²O⁶Cu (=304); C 0/0, 27.63; H, 3.94; Cu, 21.07.

γ-Pyrane-αα'-dicarbonate de méthyle

On mélange une molécule d'acide pyranique et deux molécules d'alcool méthylique absolu. On ajoute un poids d'acide sulfurique, égal à 15 0/0 du poids de l'alcool, et l'on chauffe au bain-marie à reflux perdant six heures. On verse après refroidissement la solution alcoolique sur de la glace, et l'éther correspondant se sépare immédiatement à l'état cristallisé. On reprend à l'éther, on agite avec une solution de bicarbonate de potassium et, par évaporation de la solution étherée, le pyranedicarbonate neutre de méthyle se prend en masse. Recristallisé dans l'alcool étendu, il fond à 121°.

Analyses. — Subst., 0^{gr},1985; CO₂, 0^{gr},3949; H₂O, 0^{gr},0925; C 0/0, 54.33; H, 5.21 — calculé : C⁹H¹⁰O⁵ (=198); C 0/0, 54.54; H, 5.05. — Subst., 0^{gr},7494; ac. acétique, 30.00; abais., 0^{gr},480; M, 293 — calculé : C⁹H¹⁰O⁵; M, 198.

γ-Pyran-αα'-dicarbonate d'éthyle. — On chauffe au bain-marie à reflux un mélange d'une molécule d'acide et de deux molécules d'alcool éthylique absolu, auquel on a ajouté un poids d'acide sulfurique égal à 15 0/0 du poids de l'alcool. On sépare l'éther éthylique formé en versant, après refroidissement, la solution alcoolique sur de la glace. On reprend à l'éther, on lave au bicarbonate de potassium et, par évaporation de la solution étherée, on obtient le pyranedicarbonate d'éthyle cristallisé en tables fortement colorées en jaune rougeâtre. Cet éther est extrêmement soluble dans tous les dissolvants organiques et on ne peut le faire recristalliser que dans une très petite quantité d'éther absolu, ou mieux dans un mélange d'éther absolu et d'éther de pétrole, à basse température (mélange de glace et de sel). Les cristaux ainsi obtenus sont toujours légèrement colorés et fondent à 37°.

Analyse. — Subst., 9^{gr},1971; CO₂, 0^{gr},4226; H₂O, 0^{gr},1131; C 0/0, 58.47; H, 6.42 — calculé : C¹¹H¹⁴O⁵ (=226); C 0/0, 58.40; H, 6.19.

Dichlorure d'acide γ-pyran-αα'-dicarbonique. — On chauffe au bain-marie un mélange de deux molécules de pentachlorure de phosphore et d'une molécule d'acide pyranedicarbonique. On observe, au bout de quelques instants, un dégagement abondant

d'acide chlorhydrique, qui ne cesse qu'après dissolution complète des produits en présence, dans l'oxychlorure de phosphore formé. On arrête à ce moment l'opération et l'on chasse l'oxychlorure de phosphore au bain-marie dans le vide. On obtient un résidu solide constituant le dichlorure d'acide cherché. On le purifie par recristallisation dans le benzène, et les cristaux obtenus, toujours légèrement colorés, fondent à 112°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1544; NO³Ag N/10, 14^{cc},8; Cl 0/0, 34.02 — calculé : C⁷H⁴O³Cl² (=207); Cl 0/0, 34.20.

Traité par l'eau, ce dichlorure d'acide se transforme en acide pyranique, lentement à température ordinaire et très rapidement à chaud. Traité par l'alcool absolu, il conduit à l'éther neutre correspondant. Enfin, sous l'action de l'ammoniaque et des amines, il fournit des diamides.

Diamide γ-pyrane-αα'-dicarbonique. — On projette le dichlorure d'acide pyranique dans la quantité calculée d'ammoniaque (solution commerciale), en évitant tout échauffement du mélange. La diamide correspondante se forme aussitôt et reste insoluble. On l'essore et on la purifie par recristallisation, à chaud, dans l'acide formique. On obtient ainsi de petits cristaux insolubles dans presque tous les dissolvants organiques et se décomposant sans fondre vers 250°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1292; N, 18^{cc},5 (11°, 742); N 0/0, 16.80 — calculé : C⁷H⁸O³N² (=168); N 0/0, 16.66.

Dianilide γ-pyrane-αα'-dicarbonique. — On dissout une molécule de chlorure d'acide dans le benzène et on ajoute un molécule d'aniline. On obtient immédiatement un précipité que l'on essore et qu'on lave à l'acide chlorhydrique étendu. Par recristallisation dans l'acide formique, à chaud, on isole des cristaux de dianilide pur fondant à 255°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2087; N, 15^{cc},2 (10°, 742); N 0/0, 8.57 — calculé : C¹²H¹⁶O³N² (=320); N 0/0, 8.75.

Essais d'obtention du γ-pyrane. — Nous pouvions espérer passer de l'acide pyranedicarbonique au pyrane proprement dit, par distillation, soit de l'acide, soit de son sel de calcium.

1° Nous avons chauffé, dans ce but, environ 10 gr. d'acide pyranique au bain d'alliage d'Arcet, dans un ballon à tubulure latérale permettant de recueillir les produits de distillation et de suivre le dégagement gazeux. L'acide commence à se décomposer vers 180° et la décomposition continue régulièrement aux températures plus élevées (180°-250°), sans qu'il soit possible d'isoler le

moindre produit défini des quelques gouttes de liquide passées à la distillation.

De même, nous n'avons rien pu retirer du résidu brun contenu dans le ballon.

2° Nous avons, de la même façon, essayé de soumettre à la distillation le sel de calcium brut de l'acide pyranedicarbonique. Dans ce cas encore, nous ne sommes parvenu à aucun résultat.

Essai d'obtention d'acide pyridinedicarbonique. — Nous avons chauffé au tube scellé à 115°, pendant six heures, 3 gr. de pyranedicarbonate de méthyle avec la quantité correspondante d'une solution alcoolique d'ammoniac.

Nous pensions obtenir de la sorte l'acide dipicolique correspondant, par une transformation analogue à celle qui permet de passer de l'acide chélidonique à l'acide chélidamique (1).

Nous n'avons recueilli qu'une résine, d'où nous n'avons pu extraire aucun produit défini.

Essais d'obtention d'acide chélidonique. — L'oxydation de l'acide γ -pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonique aurait pu nous conduire directement à l'acide chélidonique.

Nous avons, dans ce but, oxydé l'acide pyranique successivement par l'acide chromique, l'oxyde de plomb et l'oxyde d'argent.

1° Nous avons dissous 2 gr. d'acide chromique (au lieu de 1^{er},6) dans 20 gr. d'acide sulfurique concentré. En mélangeant à froid et avec précaution les deux solutions sulfuriques, on observe un dégagement gazeux abondant, indiquant une décomposition partielle de l'acide pyranique. En versant ensuite le liquide obtenu sur de la glace, on régénère la plus grande partie de l'acide pyranique inaltéré.

2° L'oxydation à l'aide de l'oxyde de plomb s'effectue sensiblement de la même manière. On constate un dégagement gazeux, correspondant sans aucun doute à une destruction partielle de la molécule et l'on régénère finalement l'acide pyranique.

3° Pour essayer d'oxyder au moyen de l'oxyde d'argent, nous avons préalablement dissous l'acide pyranedicarbonique dans la quantité calculée de carbonate de sodium et nous avons ensuite ajouté, en une fois, le poids correspondant d'oxyde d'argent humide.

(1) LURCH, *Mon. f. Chem.*, t. 5, p. 383; 1834.

Au bout de quelques jours, nous avons neutralisé la liqueur par l'acide chlorhydrique et nous avons ainsi obtenu un précipité constitué par de l'acide pyranique inaltéré.

Dans aucun de ces cas, nous n'avons observé la formation d'acide chélidonique, et l'oxydation, quand elle s'effectue, ne semble se faire qu'aux dépens de la molécule pyranique.

Hydrolyse de l'acide γ -pyrane- $\alpha\alpha$ -dicarbonique. — Nous avons vu, par l'étude même de ses propriétés, que l'acide pyranedicarbonique est parfaitement stable, vis-à-vis de l'eau à l'ébullition.

L'hydrolyse par les alcalis, au contraire, se fait avec la plus grande facilité, mais elle ne s'arrête pas à la production d'acide dicétopimélique et elle conduit à des produits d'hydratation plus complète, que nous ne sommes pas parvenu à identifier.

Nous avons eu recours à un autre procédé d'hydrolyse, procédé tout à fait indirect, mais qui nous a donné d'excellents résultats. En chauffant à l'ébullition avec un excès d'eau, un mélange équimoléculaire d'acide pyranique et de bichlorure de mercure, tout se dissout, mais, par refroidissement, on n'obtient tout d'abord aucun précipité. Au bout de quelques heures, on observe la formation de cristaux de bichlorure de mercure inaltéré, sans que l'on puisse constater la moindre trace d'acide pyranique. On peut en conclure, qu'il s'est intégralement hydrolysé et transformé en acide dicétopimélique correspondant. Pour le vérifier, on peut évaporer la solution obtenue au bain-marie dans le vide, et isoler l'acide dicétopimélique, mais il est beaucoup plus simple de l'identifier en préparant directement sa disemicarbazone à partir de cette solution même. Dans ce but, on ajoute la quantité calculée de chlorhydrate de semicarbazide dissout dans six fois son poids d'acétate de sodium à 20 0/0, et l'on obtient immédiatement un précipité abondant de disemicarbazone dicétopimélique. Recristallisée dans l'eau bouillante, elle se présente sous forme de petits cristaux très fins et fondant en se décomposant vers 210°.

Nous avons fait l'analyse de cette disemicarbazone préalablement desséchée à l'étuve à 110°.

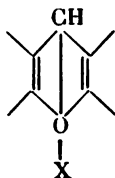
Analyse. — Subst., 0^{gr},0728; N, 17^{cc},4 (7°, 733^{mm},5); N0/0, 28.12 — calculé : C⁹H¹⁴O⁶N⁶ (= 302); N0/0, 27.81

En ce qui concerne le rôle que joue le bichlorure de mercure dans cette hydrolyse, nous avons admis l'explication suivante. Une molécule de chlorure mercurique se fixe sur l'oxygène pyranique, et le sel double obtenu s'hydrate par l'addition de deux molécules d'eau en régénérant, d'une part, l'acide dicétopimélique et, d'autre

part, un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxychlorure de mercure qui se recombinent ensuite, pour redonner du bichlorure de mercure.

Etude des propriétés de l'oxygène pyranique. — L'étude des propriétés de l'oxygène pyranique a déjà été entreprise dans un certain nombre de cas particuliers. Nous rappellerons les travaux déjà cités de M. Fosse (1) et de M. Bülow (2).

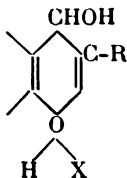
M. Fosse s'est livré à de nombreuses recherches, à ce sujet, et il est arrivé à toute une série de résultats intéressants. Il a montré que sous l'influence des halogènes, certains dérivés du pyrane fournissent, avec la plus grande facilité, des dérivés halogénés, que leurs propriétés permettent de considérer comme de véritables sels de l'oxygène étravalent, et qu'il nomme sels de pyryloxonium, ou plus simplement sels de pyryle.



Ces sels de pyryle peuvent fixer, à leur tour, une molécule d'halogène en donnant les dérivés trialogénés correspondants.

M. Bülow et ses élèves ont également mis en évidence des propriétés analogues de l'oxygène pyranique.

Dans les benzopyranols qu'ils ont préparés, cet oxygène fixe avec la plus grande facilité une molécule d'hydracide en donnant le sel correspondant.



Nous avons effectué des recherches analogues, à propos des acides pyranedicarboniques, et les résultats, que nous avons obtenus, nous ont permis de donner une interprétation tout à fait générale aux différents faits observés jusqu'à présent.

(1) HALLER et FOSSE. *A. de Ch. et Ph.* t. 2, p. 283; (1904),

(2) BÜLOW. *D. ch. G.*, t. 34, p. 1183 et suivants. 1901

Propriétés basiques de l'oxygène pyranique. — 1° Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide γ -pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonique :

L'acide pyranedicarbonique, étant complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique, nous l'avons mis en suspension dans environ cinq fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, et nous avons abandonné le mélange sur un dessiccateur à potasse solide jusqu'à absorption complète de l'acide chlorhydrique.

Nous avons obtenu un résidu solide, ne contenant pas trace de chlore et que nous avons facilement identifié avec l'acide pyranique primitif.

Nous avons répété cet essai, non pas avec l'acide lui-même, mais avec un de ses dérivés, afin d'éviter que la négativité des carboxyles libres n'influe sur la basicité de l'oxygène pyranique.

Nous avons fait réagir, en milieu acétique, l'acide chlorhydrique sur une diamide pyranique (en l'espèce, la diamide éthylpyranique). Nous avons régénéré, par évaporation de la solution sur un dessiccateur à potasse solide, la diamide d'où nous étions parti.

2° Action de l'acide picrique sur l'acide pyranedicarbonique :

Nous avons chauffé un mélange équimoléculaire d'acide pyranique et d'acide picrique avec un grand excès d'eau. Tout se dissout à l'ébullition et si on laisse refroidir ensuite, l'acide pyranique reprecipite intégralement.

3° Action du bichlorure de mercure en solution acétique :

En chauffant, à l'ébullition, un mélange équimoléculaire d'acide pyranique et de bichlorure de mercure, ce dernier seul se dissout et l'acide pyranique reste inaltéré. Il n'y a donc pas formation du sel double correspondant, comme on aurait pu le prévoir.

En répétant cet essai avec l'acide hexyldicéopimélique, soluble dans l'acide acétique, on observe par refroidissement de la solution obtenue, un premier précipité constitué uniquement par du bichlorure de mercure, puis un second précipité de fines aiguilles identiques à l'acide hexylpyranique primitif.

4° Action du chlorure de platine :

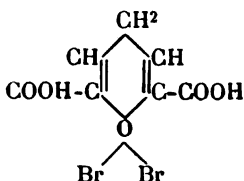
En faisant réagir le chlorure de platine sur une solution chlorhydrique ou acétique des acides γ pyrane-dicarboniques supérieurs, on n'obtient aucun précipité de chloroplatinate correspondant.

De l'ensemble de ces faits, nous devons conclure que, dans le cas des acides γ -pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarboniques et de leurs dérivés, l'oxygène pyranique ne jouit pas de propriétés basiques vis-à-vis des hydracides, de l'acide picrique et des sels des métaux lourds. Nous rappellerons que, de même, les dinaphtopyranes en

donnent aucune combinaison analogue, tandis qu'au contraire les pyranols de Bülow fournissent facilement des sels et des sels doubles.

Propriétés additives de l'oxygène pyranique. — L'oxygène pyranique qui, comme on vient de le voir, ne donne ni sels, ni sels doubles, est susceptible au contraire de donner, avec la plus grande facilité, des dérivés dihalogénés d'addition, qui se forment sans élimination d'hydracide et se différencient par suite totalement des sels de pyryle obtenus par M. Fosse.

Dibromure de l'acide γ -pyrane $\alpha\alpha'$ -dicarbonique



1° On met 5 gr. d'acide (1 mol.) en suspension dans environ 20 gr. de sulfure de carbone, on ajoute par petites portions 5 gr. de brome sec dissous dans 20 gr. de sulfure de carbone et on abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant quelques jours. On observe le dégagement d'une quantité d'acide bromhydrique extrêmement faible, tandis que le sulfure de carbone se décolore progressivement. Au bout de ce temps, on essore le précipité et on lave à plusieurs reprises au sulfure de carbone. On reprend la masse cristallisée obtenue par l'éther acétique à l'ébullition et par refroidissement, on obtient de beaux cristaux incolores du dibromure cherché contenant une molécule d'éther acétique de cristallisation.

2° On l'obtient beaucoup plus rapidement en mettant une molécule d'acide pyranique en suspension dans environ trois fois son poids d'acide acétique cristallisable parfaitement sec. On ajoute ensuite peu à peu et en chauffant au bain-marie, une solution de deux molécules de brome dans l'acide acétique. L'acide pyranique se dissout au fur et à mesure de sa transformation en dibromure, sans qu'il se dégage d'acide bromhydrique, et le mélange reste sensiblement incolore. La solution est parfaitement limpide dès que tout le brome a été ajouté, et légèrement colorée en rouge. Par refroidissement, le dibromure se précipite et il suffit de le purifier par recristallisation dans l'éther acétique.

Analyse de la combinaison éther acétique. — Subst., 0°, 2396 ;

$\text{NO}_3\text{AgN}/10$, $11^{\circ},5$; Br 0/0, 38.40 — calculé : $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^7\text{Br}^2$; Br 0/0, 38.28.

Le dibromure s'obtient très facilement à partir de sa combinaison avec l'éther acétique, combinaison peu stable même à température ordinaire. Il suffit de le chauffer une heure à l'étuve à 100° .

On obtient une poudre cristalline blanche qui se décompose sans fondre vers 205° .

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}},2514$; $0^{\text{gr}},2543$; $\text{NO}_3\text{AgN}/10$, $15^{\circ},3$; $15^{\circ},45$; Br 0/0, 48.69-48.60 — calculé : $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^5\text{Br}^2$ (=330); Br 0/0, 48.48.

Ce dibromure de l'acide pyranedicarbonique est extrêmement soluble dans l'eau, qui l'hydrolyse même à froid, avec ouverture probable de la chaîne pyranique.

Contrairement aux sels de pyryle, il n'est susceptible de donner ni sels, ni sels doubles.

Il déplace, en milieu alcoolique ou aqueux, l'iode des iodures alcalins.

1° En milieu alcoolique, on régénère dans tous les cas l'acide pyranedicarbonique : On dissout l'iodure de potassium dans l'alcool à 95° bouillant, on verse le dibromure dans la solution et on continue à chauffer au bain-marie pendant quelques instants. L'iode est mis en liberté très rapidement. Après avoir décoloré la solution au moyen d'hyposulfite de sodium, on ajoute une petite quantité d'eau, on obtient un précipité d'aiguilles très fines constituées par un sel de l'acide pyranique. Traitées par l'acide chlorhydrique, elles fournissent immédiatement l'acide pyranedicarbonique, que l'on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante.

Titrage de l'acide pyranique régénéré. — Subst., $0^{\text{gr}},2132$; $\text{NaOHn}/2$, 5 cc.; M, 170.5 — calculé : $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^5$; M, 170.

Cette propriété que possède le dibromure de déplacer l'iode de l'iodure de potassium, constitue un véritable procédé de dosage titrimétrique comme le montre l'analyse suivante, effectuée dans ces conditions.

Analyse. — Subst., $0^{\text{gr}},1790$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{n}/10$, $10^{\circ},9$; Br 0/0, 48.71 — calculé : $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^5\text{Br}_2$; Br 0/0, 48.48.

2° En milieu aqueux, on régénère également l'acide pyranedicarbonique si l'on se place dans des conditions bien définies, permettant d'éviter l'hydrolyse immédiate du dibromure sous l'action de l'eau. On dissout l'iodure de potassium (en excès) dans la plus

petite quantité d'eau possible et l'on verse le dibromure dans la solution ainsi obtenue.

Tout l'iode de l'iodure est déplacé et l'acide pyranedicarbonique se précipite.

Essai de transformation du dibromure pyranique en sel de pyryle. — Nous avons pensé que le dibromure pyranique ainsi obtenu pourrait dans certaines conditions perdre une molécule d'acide bromhydrique et donner le sel de pyryle correspondant.

Dans ce but, nous avons dissous une petite quantité de dibromure dans l'acide acétique cristallisable et nous avons chauffé la solution à ébullition modérée. Au bout de peu de temps, nous avons observé un dégagement abondant d'acide bromhydrique se prolongeant d'ailleurs pendant toute la durée du chauffage. Par refroidissement de la solution acétique, nous n'avons obtenu aucun produit pouvant nous faire supposer la formation d'un sel de pyryle, et de même, l'évaporation de cette solution au bain-marie dans le vide ne nous a donné aucun résultat.

Nous avons répété cet essai avec un homologue supérieur du dibromure pyranique, pensant que le départ d'acide bromhydrique pourrait se faire plus facilement dans le sens indiqué par M. Fosse. Dans ce cas encore, nous n'avons pu obtenir le sel de pyryle correspondant.

Nous avons enfin essayé de chauffer simplement le dibromure pyranique au bain d'huile vers 150°, mais le dégagement d'acide bromhydrique qui s'est également manifesté ne s'effectuait que grâce à une décomposition complète du dibromure.

Il est infiniment probable que dans tous les cas, le dégagement d'acide bromhydrique ne se produit qu'avec destruction simultanée de la molécule.

La constitution de ces dérivés dihalogénés ne paraît pas douteuse : elle découle immédiatement de leur préparation à partir des acides γ -pyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarboniques, de leur extrême instabilité vis-à-vis des iodures alcalins et de leur transformation inverse et très facile en acides pyraniques correspondants.

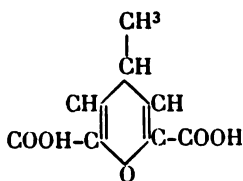
L'ensemble des travaux de MM. Fosse et Bülow et de nos recherches personnelles nous a conduits en ce qui concerne les propriétés de l'oxygène pyranique aux conclusions suivantes :

La basicité de l'oxygène pyranique ne constitue en aucune façon une propriété caractéristique : elle dépend essentiellement de la nature des différentes fonctions qui se rattachent au noyau

pyranique simple. Nous avons vu que dans le cas des acides pyranedicarboniques, constituant les dérivés les plus voisins du pyrane connus jusqu'à présent, cette basicité n'existe en aucune façon vis-à-vis des hydracides, de l'acide picrique et des sels des métaux lourds. Par contre, l'oxygène pyranique fournit sur l'action des halogènes, des dérivés d'addition dihalogénés, stables dans le cas de noyaux pyraniques simples. Ces dérivés dihalogénés sont au contraire instables et perdent une molécule d'hydracide avec la plus grande facilité dès que l'on a affaire à des dérivés contenant un noyau pyranique complexe et dont les atomes d'hydrogène γ possèdent par suite une mobilité particulière. C'est ce qui se passe sans aucun doute pour les naphtopyranes étudiés par M. Fosse, qui donnent directement naissance à des sels de pyryle sans que les produits d'addition intermédiaires aient jamais pu être isolés.

Les résultats que nous avons obtenus modifient donc les conclusions de M. Fosse qui avait admis la formation d'une substitution sur le carbone γ et une migration simultanée de l'atome d'halogène sur l'oxygène pyranique. D'après notre interprétation, vérifiée par l'exemple que nous donnons, il doit se former au contraire un dérivé d'addition qui perd immédiatement une molécule d'acide bromhydrique pour donner un sel de pyryle. Ce fait montre que lorsque le noyau pyranique est associé avec un noyau naphthalénique, les atomes d'hydrogène γ possèdent une mobilité particulière et que nous n'avons pu observer dans les cas que nous avons étudiés.

II. — Acide γ -méthylpyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonique



On l'obtient immédiatement en dissolvant à la température ordinaire un poids quelconque d'acide β -méthylidicétopimélique dans cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré. La solution obtenue, fortement colorée en brun, est au bout de quelques heures versée sur de la glace, et l'acide γ -méthylpyranique correspondant se précipite intégralement à l'état solide. On essore et on

lave abondamment à l'eau *froide*, l'acide méthylpyranique étant beaucoup plus soluble dans l'eau que son homologue inférieur.

On le fait recristalliser à plusieurs reprises dans l'eau chaude et on parvient ainsi à l'obtenir tout à fait pur. Le rendement est quantitatif.

L'acide méthylpyranique se présente sous forme de petits cristaux incolores et fond en se décomposant vers 260°.

Analyses. — Subst., 0^{sr},1976; CO², 0^{sr},3765; H²O, 0^{sr},0823; C 0/0, 51.97; H, 4.66 — calculé : C⁸H⁸O⁵ (= 184); C 0/0, 52.17; H, 4.35 — Subst., 0^{sr},2885; NaOHn/2, 6^{co},2; M, 186 — calculé : C⁸H⁸O⁶; M. 184.

γ-Méthyl-pyrane-αα'-dicarbonate de cuivre



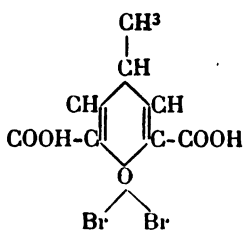
On le prépare très facilement en dissolvant l'acide méthylpyranique dans l'eau à l'ébullition et en ajoutant à la solution bouillante un excès d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre. On obtient immédiatement un précipité d'un sel de cuivre vert et très bien cristallisé, répondant à la formule précédente.

Analyse. — Subst., 1^{sr},3170; CuO, 0^{sr},2642; Cu 0/0, 16.10. — Subst., 0^{sr},2557; CO², 0^{sr},4413; H²O, 0^{sr},0996; CuO, 0^{sr},0512; C 0/0, 36.41; H, 4.35; Cu, 16.00 — calculé : C¹²H¹⁸O¹¹Cu (= 402); C 0/0, 35.82; H, 4.40; Cu, 15.9.

γ-Méthylpyrane-αα'-dicarbonate de méthyle. — On éthérifie l'acide méthylpyranique au moyen de l'acide sulfurique en chauffant au bain-marie à reflux pendant six heures, un mélange d'une molécule d'acide, de deux molécules d'alcool méthylique absolu et d'une quantité d'acide sulfurique égale à 15 0/0 du poids d'alcool. Au bout de ce temps, on verse la solution alcoolique refroidie sur de la glace et on reprend à l'éther le méthylpyranedicarbonate de méthyle qui s'est immédiatement séparé.

On lave au bicarbonate de potassium et, par évaporation de la solution éthérée, l'éther diméthylique cherché se prend en masse. Les cristaux obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'alcool étendu (PF : 79°-80°).

Analyse. — Subst., 0^{sr},1997; CO², 0^{sr},4145; H²O, 0^{sr},1032; C 0/0, 56.61; H, 5.78 — calculé : C¹⁰H¹²O⁵ (= 212); C 0/0, 56.60; H, 5.66.

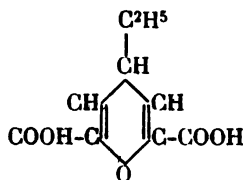
Dibromure de l'acide γ -méthylpyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonique

On le prépare comme son homologue inférieur en mettant l'acide méthylpyranique en suspension dans l'acide acétique et en ajoutant par petites portions la quantité théorique de brome également dissoute dans l'acide acétique. On chauffe le mélange au bain-marie et l'on constate que l'acide méthylpyranique se dissout peu à peu, la solution restant sensiblement incolore. Dès que tout le brome a été ajouté, on évapore au bain-marie dans le vide et le dibromure correspondant cristallise immédiatement.

On le fait recristalliser dans un mélange d'éther acétique et d'éther de pétrole et il se présente sous forme d'une poudre blanche, se décomposant sans fondre vers 190° .

Analyse. — Subst., 0° , 2660; $\text{NO}^3\text{Ag}/10$; 15° , 5; $\text{Br } 0/0$, 46.16. — calculé : $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^5\text{Br}^2$ (= 344); $\text{Br } 0/0$, 46.51.

Ce dibromure jouit de propriétés absolument identiques à celles déjà étudiées à propos du dibromure pyranique. Il déplace l'iode des iodures alcalins et est complètement hydrolysé par l'eau.

III. — *Acide γ -éthylpyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonique.*

On le prépare en dissolvant un poids donné d'acide β -éthyl- $\alpha\alpha'$ -dicétopimélique dans cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré. La solution se colore en violet intense et si au bout de quelques heures on la verse sur de la glace, on obtient immédiatement un précipité d'acide γ -éthylpyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonique. On

essore, on lave à l'eau et on fait recristalliser le produit très coloré obtenu dans l'acide acétique à chaud. Les cristaux que l'on recueille peuvent être immédiatement utilisés, et, pour les purifier complètement, il suffit de les redissoudre dans la plus petite quantité d'eau possible. Par refroidissement, on obtient de petits cristaux incolores d'acide éthylpyranique. On peut également les faire recristalliser dans l'éther acétique à chaud. Le rendement est quantitatif. Ils fondent en se décomposant vers 225°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1919; 0^{gr}, 2078; CO², 0^{gr}, 3806; 0^{gr}, 4147; H²O, 0^{gr}, 0900; 0^{gr}, 0957; C 0/0, 54.10; 54.43; H, 5.25; 5.15 — calculé : C⁹H¹⁰O⁵ (=198); C 0/0, 54.54; H, 5.05; — Subst., 0^{gr}, 2362; NaOHn/2; 4^{cc}, 7; M, 201 — calculé : C⁹O¹⁰H⁵; M, 198.

γ-Ethylpyrane-αα'-dicarbonate de cuivre

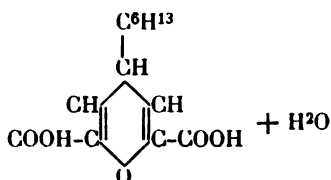


On dissout l'acide γ-éthylpyranique dans l'acide acétique à chaud, et l'on ajoute un excès d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre. On obtient immédiatement un précipité du sel de cuivre correspondant. Il se présente sous forme d'une poudre amorphe vert clair.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2989; CO², 0^{gr}, 3800; H²O, 0^{gr}, 1223; CuO, 0^{gr}, 0763; C 0/0, 34.67; H, 4.57; Cu 0/0, 20.39 — calculé : C⁹H¹⁴O⁸Cu (=315); C 0/0, 34.43; H, 4.46; Cu 0/0, 20.38.

γ-Ethylpyrane-αα'-dicarbonate de méthyle. — On chauffe au bain-marie à reflux pendant six heures, un mélange d'une molécule d'acide γ-éthylpyranique, de deux molécules d'alcool méthylique absolu et d'une quantité d'acide sulfurique égale à 150/0 du poids d'alcool employé. Au bout de ce temps, on verse la solution alcoolique sur de la glace et l'éther correspondant se sépare immédiatement. On le reprend à l'éther et, après lavage au bicarbonate de potassium et évaporation de la solution étherée, on obtient le γ-éthylpyranedicarbonate de méthyle à l'état solide. On le fait recristalliser dans un mélange d'alcool et d'eau et l'on recueille ainsi de longues aiguilles légèrement colorées en jaune, fondant à 61°.

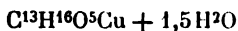
Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2048; CO², 0^{gr}, 4364; H²O, 0^{gr}, 1167; C 0/0, 58.12; H, 6.19 — calculé : C¹¹H¹⁴O⁵ (=226); C 0/0, 58.40; H, 6.19.

IV. — *Acide- γ -n.-Hexylpyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonique.*

On dissout un poids donné d'acide β -n.-hexyldicétopimolique dans cinq fois son poids sulfurique concentré, à la température ordinaire. La solution se colore peu à peu en violet brun intense et il suffit de la verser sur de la glace au bout de quelques heures pour obtenir immédiatement un précipité abondant d'acide γ -n.-hexylpyranique. On essore et on lave à l'eau pour éliminer toute trace d'acide sulfurique. Pour purifier complètement l'acide, il ne reste plus qu'à le faire recristalliser dans l'alcool étendu et à laver les cristaux obtenus avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Il se présente sous forme de longues aiguilles fines contenant une molécule d'eau de cristallisation, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'éther acétique, solubles dans l'acide acétique à chaud et complètement insolubles dans l'eau. Il fond en se décomposant vers 220° .

Comme dans le cas des homologues inférieurs, le rendement est quantitatif.

Analyses. — Subst., $0^{\text{sr}}, 1858$; CO_2 , $0^{\text{sr}}, 3923$; H_2O , $0^{\text{sr}}, 1282$; C 0/0, 57.58; H, 7.70 — calculé : $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^5 + \text{H}_2\text{O}$ ($= 272$); C 0/0, 57.36; H, 7.36. — Subst. desséchée à 110° , $0^{\text{sr}}, 1983$; CO_2 , $0^{\text{sr}}, 4461$; H_2O , $0^{\text{sr}}, 1264$; C 0/0, 61.35; H, 7.13; — calculé : $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}^5$ ($= 254$); C 0/0, 61.41; H, 7.08. — Subst., $0^{\text{sr}}, 2523$; $\text{NaOHn}/2$, $3^{\text{cc}}, 9$; M, 258 — calculé : $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^5$; M, 254.

 γ -n.-Hexylpyrane- $\alpha\alpha'$ -dicarbonate de cuivre.

On dissout l'acide hexylpyranique dans l'acide acétique à chaud et l'on ajoute un excès d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre. On obtient immédiatement un précipité du sel de cuivre correspondant qui se présente sous forme d'une poudre verte amorphe.

Analyse. — Subst., $0^{\text{sr}}, 2182$; CO_2 , $0^{\text{sr}}, 3493$; H_2O , $0^{\text{sr}}, 1042$; CuO , $0^{\text{sr}}, 0489$; C 0/0, 45.32; H, 5.54; Cu, 18.59 — calculé : $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}^5$, Cu ($= 343$); C 0/0, 45.48; H, 5.54; Cu, 18.65.

γ-n.-Hexylpyrane-αα'-dicarbonate de méthyle. — On chauffe au bain-marie à reflux pendant six heures un mélange d'une molécule d'acide *γ-n.-hexylpyranique*, de deux molécules d'alcool méthylique absolu et d'une quantité d'acide sulfurique concentré égale à 150/0 du poids de l'alcool employé. Au bout de ce temps, on verse la solution alcoolique refroidie sur de la glace, et l'éther correspondant s'étant immédiatement séparé, on le reprend à l'éther. On lave au bicarbonate de potassium et, par évaporation de la solution étherée, on obtient le *γ-n.-hexylpyrane-αα'-dicarbonate de méthyle* cristallisé.

On le purifie très facilement par recristallisation dans l'alcool étendu et l'on obtient ainsi de longues aiguilles fines fondant à 72°.

Subst., 0^{gr}, 2077; CO², 0^{gr}, 4843; H²O, 0^{gr}, 1460; C 0/0, 63.60; H, 7.86 — calculé : C¹⁵H³²O⁵ (= 282); C 0/0, 63.83; H, 7.83.

(Institut de chimie de Nancy.)

N° 22. — Sur un nouveau mode de formation de composés organiques du phosphore; par M. J. BERTHAUD.

Quand on chauffe en tube scellé du phosphore blanc avec de l'alcool méthylique (en quantités correspondant à 1 atome de l'un et 2 molécules de l'autre, environ), à une température qui n'est pas inférieure à 250°, pendant quelques heures, le phosphore disparaît complètement; on recueille des gaz et un produit concret incolore. Au-dessous de la température indiquée, l'action est lente et incomplète et donne naissance à une certaine quantité de phosphore rouge.

Les gaz renferment principalement de l'hydrogène phosphoré et des phosphines; la partie concrète, de l'acide phosphorique, des acides phosphiniques, mais elle est constituée, en majeure partie, par de l'hydrate de tétraméthylphosphonium (CH³)₄≡P-OH.

En examinant la partie gazeuse, qui possède une forte odeur, nous avons constaté que la majeure partie en était absorbable par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique; les gaz qui la constituent ne sont jamais spontanément inflammables au contact de l'air; ils le sont au contact des vapeurs de brome et des vapeurs d'acide nitrique fumant; dans les produits de leur oxydation, on trouve de l'acide phosphorique et des acides phosphiniques.

La partie concrète, dissoute dans l'eau, est débarrassée de l'acide phosphorique par l'acétate de plomb, en présence d'un excès d'acide acétique.

Dans ces conditions, en effet, le phosphate de plomb seul se précipite ; il reste en solution les phosphinates de plomb et l'hydrate de tétraméthylphosphonium.

Le plomb est éliminé de cette solution au moyen de l'acide sulfhydrique ; on en enlève l'acide acétique aussi complètement que possible, d'abord par évaporation au moyen de la chaleur, ensuite dans le vide sec, en présence de chaux vive ; la masse, reprise par l'eau, est mise à digérer à chaud avec de l'hydrate de protoxyde de plomb, qui entraîne à peu près totalement les acides phosphiniques sous forme de sels de plomb ; dans la liqueur, obtenue par filtration à froid, se trouve l'hydrate de tétraméthylphosphonium.

Les phosphinates de plomb peuvent être obtenus en traitant par un excès d'eau chaude le mélange d'hydrate de plomb et de phosphinates et reconcentrant les eaux obtenues ; nous avons pu, en fractionnant, isoler ainsi le monométhylphosphinate de plomb $O=P(CH_3)O^2Pb$, dont voici l'analyse :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Carbone	3.70	4.18	3.99
Hydrogène	0.92	1.12	0.99
Phosphore	10.06	10.24	10.30
Plomb	67.84	67.90	68.76

Nous avons caractérisé l'hydrate de tétraméthylphosphonium au moyen de son chloroplatinate $[(CH_3)_4P]_2PtCl_6$, que l'on obtient facilement très pur en mélangeant les solutions aqueuses de base et d'acide chloroplatinique ; si ces solutions ne sont pas trop étendues, le sel se précipite immédiatement sous forme d'une poudre cristalline jaune dont voici l'analyse :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Carbone	16.02	16.25	16.27
Hydrogène	4.15	4.20	4.10
Phosphore	10.28	10.42	10.51
Chlore	35.71	36.00	36.06
Platine	33.10	32.95	33.03

Action du phosphore sur l'alcool éthylique.

Cette action est en tout semblable à celle que nous venons de décrire, concernant l'alcool méthylique; indépendamment de la partie gazeuse et de la partie concrète, on trouve dans les tubes scellés un liquide très mobile, bouillant vers 30°, très oxydable, constitué principalement par de la monoéthylphosphine.

L'hydrate de tétraéthylphosphonium a pu être, comme celui de tétraméthylphosphonium, séparé et caractérisé par son chloroplatinate $[(C^2H^5)^4P]^{+}Cl^{-}$, dont voici l'analyse :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Carbone.....	27.00	27.21	27.35
Hydrogène.....	5.73	5.80	5.75
Phosphore.....	8.62	8.68	8.83
Chlore.....	30.21	30.27	30.30
Platine.....	27.97	27.70	27.75

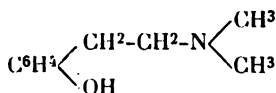
En résumé, par l'action directe du phosphore blanc sur les alcools méthylique et éthylique, en tube scellé, à une température voisine de 250°, on obtient de l'hydrogène phosphoré, des phosphines, de l'acide phosphorique, des acides phosphiniques et surtout des hydrates de tétraméthyl- et de tétraéthylphosphonium. Du phosphore mis en réaction, 10 à 15 0/0 environ, passent à l'état d'acides phosphiniques, 20 à 30 0/0 à l'état d'hydrates de tétraméthyl- et tétraéthyl-phosphonium; dans le cas de l'alcool éthylique, la quantité de phosphine monoalkylée est assez considérable et 20 0/0 du phosphore peut se trouver engagé sous cette forme.

Nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres alcools et de rechercher quelle est l'action du phosphore, dans des conditions analogues, sur des corps possédant d'autres fonctions que la fonction alcoolique.

(Travail fait au laboratoire de recherches de l'Ecole municipale de physique et de chimie.)

**N°. 23. — Sur la constitution de l'hordénine;
par M. E. LÉGER.**

Les recherches que j'ai entreprises sur ce sujet, m'ont conduit à représenter l'hordénine par la formule suivante (1),



(1) *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 35, p. 868.

Une question restait jusqu'à présent indécise : celle de la position de l'oxhydryle sur le noyau benzénique. Je rappellerai que la réaction d'Hofmann, appliquée à l'hordénine, m'a fourni, indépendamment de la triméthylamine, un corps amorphe à fonction phénolique ainsi qu'une petite quantité d'un liquide insoluble dans l'eau et d'une densité supérieure à celle-ci. Ce produit donnant avec Fe^2Cl^6 et SO^4H^2 une coloration rouge violet, j'ai pensé un instant avoir affaire à l'hydrocoumarone, laquelle donne la même réaction. Ceci aurait été un argument en faveur de la position *ortho* de l'oxhydryle de l'hordénine. Il résulte cependant des expériences suivantes que la question doit être tranchée dans un sens différent.

Oxydation de l'acétylhordénine. — Le permanganate de potassium agissant sur l'hordénine ne m'ayant fourni que de l'acide oxalique, j'ai, selon l'usage, substitué à l'hordénine son éther-sel acétique : l'acétylhordénine. Disons d'abord qu'il est inutile d'isoler le produit acétylé.

A la température 0° , le permanganate est presque sans action sur la solution aqueuse d'acétylhordénine; à 18° , l'action est encore lente; la température optima de la réaction est voisine de 60° . Voici la marche à suivre :

5 gr. d'hordénine sont chauffés, pendant 3 heures, à 100° , avec 10 gr. d'anhydride acétique. Le liquide, qui s'est coloré pendant l'opération, est versé dans 500 cm^3 . d'eau à 60° . On a préparé, d'autre part, une solution de permanganate de potassium, à 3 0/0, dans de l'eau à 60° . La solution d'acétylhordénine, ayant été presque neutralisée par addition de carbonate de sodium en cristaux, on y verse la solution de permanganate jusqu'à ce qu'il y en ait un excès (environ 700 à 750 cm^3). L'oxydant doit être ajouté par large filet et l'opération doit être conduite assez rapidement pour être terminée après 10 ou 15 minutes; ensuite, on décompose l'excès de permanganate par addition d'alcool.

Après filtration et refroidissement, le liquide jaune est sursaturé par HCl , puis épuisé à l'éther; ce dernier étant distillé, il reste un résidu huileux qui cristallise immédiatement. Il est bon de faire une seconde opération semblable; 10 gr. d'hordénine fournissent ainsi 6 gr. de produit brut constitué par un acide aromatique. L'exposition à l'air lui fait perdre l'acide acétique qui le souille.

Pour sa purification, on verse sur cet acide, placé dans un ballon, 250 cm^3 . d'eau bouillante renfermant 10 0/0 d'alcool. L'acide, fort peu soluble à froid, cristallise par refroidissement. On lui fait

subir une deuxième cristallisation, opérée comme la première ; mais avant de filtrer, on fait digérer la solution, pendant quelques instants, avec du noir animal lavé. L'acide se dépose enfin en lamelles rectangulaires, minces, à éclat nacré. Ce corps n'est autre chose que l'acide acétylparaoxybenzoïque.

Identification de l'acide acétylparaoxybenzoïque de l'hordénine.

— En vue de cette identification, j'ai préparé le dérivé acétylé de l'acide paraoxybenzoïque en chauffant à 100°, pendant 4 heures, 4 gr. de cet acide avec 2 gr. d'acétate de sodium fondu et 10 gr. d'anhydride acétique. Le produit de la réaction, lavé à l'eau, a été purifié par cristallisation dans l'alcool à 10 0/0. Je résumerai sous forme de tableau le résultat de la comparaison des corps des deux origines.

Propriétés.	Acide acétylparaoxybenzoïque de l'hordénine.	Acide paraoxybenzoïque acétylé.
Solubilité dans l'eau froide.	A peine soluble.	A peine soluble.
Aspect.....	Lamelles rectangulaires minces à éclat nacré	Lamelles rectangulaires minces à éclat nacré,
Point de fusion corrigé.	184°,9	184°,7 (185° Klepl) (1).
Quantité de Ba (OH) ² nécessaire à la saturation de 1 gr. d'ac. en présence de phénolphtaléine.	0gr,4882	0gr,4880

L'identité des deux corps ne saurait être douteuse, celle-ci s'affirme encore, si l'on compare les acides paraoxybenzoïques provenant de leur saponification. Ces deux acides, après dessiccation à 100°, fondaient exactement à la même température : 212-213° (corrigé, fusion rapide).

Ce résultat fixe définitivement en *para*, relativement à la chaîne latérale azotée, la position de l'oxyhydrile de l'hordénine. L'hordénine est donc la *para*-oxyphényléthyl diméthylamine.

Elle est en relation étroite avec une base dérivée de la tyrosine : la para-oxyphényléthylamine et, d'une façon générale, avec les alcalis désignés par M. Armand Gautier sous le nom de *tyrosamines* (2).

On sait que la para-oxyphényléthylamine se produit, avec éli-

(1) KLEPL, *Journ. für prak. Chemie*, t. 28, p. 211, 1883.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 1195.

mination de CO^2 , quand on chauffe la tyrosine à 270° . Il est vraisemblable que si la diméthyltyrosine était connue, il serait possible de la dédoubler de même en CO^2 et hordénine.

Enfin Piria a reconnu que si l'on chauffe la tyrosine avec SO^4H^2 concentré on obtient, après saturation de l'acide par le carbonate de baryum, un liquide qui se colore en violet par Fe^2Cl^6 . Cette réaction, qui est très sensible, est aussi fournie par l'hordénine.

La connaissance de la constitution de l'hordénine laisse entrevoir la possibilité de l'obtenir par synthèse. Il suffirait pour cela de faire agir un halogénure, le chlorure, par exemple, du radical de l'alcool para-oxyphényléthylique : $\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{Cl}$ sur la diméthylamine. Je me propose de vérifier l'exactitude de cette prévision et aussi de tenter la reproduction synthétique de l'hordénine par d'autres moyens.

N° 24. — La vicianine, nouveau glucoside cyanhydrique contenu dans les graines de vesce; par M. Gabriel BERTRAND.

Au cours de ces dernières années, l'attention a été attirée par plusieurs savants sur un certain nombre de plantes servant à la nourriture de l'homme ou des animaux qui, dans des conditions particulières de culture, renferment des glucosides cyanhydriques et provoquent des intoxications. Telles : *Phaseolus lunatus* L., dont les graines ou haricots de Java, étudiées au point de vue chimique surtout par MM. Dunstan et Henry (1), ont fait l'objet des recherches récentes de la part de M. Guignard (2), *Lotus arabicus* ou vesce d'Egypte, *Sorghum vulgare* L. ou grand millet, etc.

Toutes ces plantes alimentaires ou fourragères croissent dans les pays chauds et c'est seulement par exception qu'on en a utilisé en Europe. Il n'en est pas de même d'une herbe dont on a tenté d'introduire, tout récemment, la graine dans l'alimentation du bétail. Cette herbe s'est développée en assez grande quantité parmi les céréales de la région du Médoc et, après la récolte, on en avait séparé les graines au tarare, en même temps que celles des autres plantes adventices. M. Mallèvre, qui a observé le dégagement facile d'acide cyanhydrique par ces graines et publié une relation à leur sujet (3), a bien voulu m'en faire remettre une quantité suffisante

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. 72, p. 285-294 ; 1903.

(2) *C. R.*, t. 142, p. 545-553 ; 1906.

(3) *Société nationale d'Agriculture* (séance du 4 avril 1906).

pour l'étude. Je donnerai aujourd'hui les premiers résultats que j'ai obtenus.

Tout d'abord, il s'agit, d'après la détermination que j'ai faite de la plante développée par semis, de la vesce à feuilles étroites (*Vicia angustifolia* Roth.), espèce très répandue en France, principalement dans les moissons (1).

Les graines de cette plante doivent leur propriété de produire de l'acide cyanhydrique quand on les broie avec de l'eau à la réaction mutuelle de deux substances : une diastase, qui paraît identique à l'émulsine des amandes, et un glucoside nouveau que j'appellerai désormais *vicianine* (2).

Voici comment on peut extraire ce glucoside :

On épuise les graines finement pulvérisées avec de l'alcool à 90 ou 85 centièmes, en opérant à froid, par déplacement. On commence avec l'alcool à 90, à cause de l'eau contenue dans les graines, puis on continue avec l'alcool à 85. Il faut employer deux litres du premier et dix à douze du second, pour un kilogramme de graines.

La solution, de couleur verte, est évaporée dans le vide, par distillation au bain-marie, jusqu'à consistance de sirop. On agite celui-ci avec de l'éther qui dissout la chlorophylle, la lécithine, les matières grasses et cireuses. Après un repos de 24 heures, on décante la solution éthérée, on lave encore deux ou trois fois le résidu épais avec du nouvel éther, sans qu'il soit nécessaire d'attendre, comme la première fois, pour décanter.

Voici la raison de cette particularité du traitement. La *vicianine*, lorsqu'elle est en solution sursaturée dans le sirop qui provient de la concentration rapide des liqueurs alcooliques (surtout si ce sirop renferme encore un peu d'alcool), passe en partie dans l'éther. Si l'on attend, sans doute par suite d'un phénomène d'agrégation moléculaire analogue à celui que j'ai signalé pour la dioxycétone (3)

(1) En se basant sur la production d'acide cyanhydrique, MM. Bruyning et van Haarst ont admis, en 1899, l'existence « de l'amygdaline ou de corps analogues » dans les graines de plusieurs espèces du genre *Vicia*, en particulier de *Vicia angustifolia*. Ils distillaient les graines réduites en poudre avec de l'eau acidulée par l'acide tartrique ; les quantités de CNH obtenues par cette méthode rudimentaire variaient de 0^{rr},0016 à 0^{rr},054 par kilogramme (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 468-471).

(2) Il ne faut pas confondre ce glucoside avec la substance riche en azote découverte par Ritthausen dans les graines de la vesce ordinaire (*Vicia sativa* L.) et désignée, par lui, sous le nom de *vicine*.

(3) *C. R.*, t. 129, p. 341-344 et 422 ; 1899.

et pour le bolétol (1), la vicianine se dépose à l'état cristallisé. Dans ce dernier état, en effet, elle est insoluble dans l'éther (2).

Lorsque le lavage à l'éther est terminé, on délaie la masse pâteuse, restée dans le ballon, dans à peu près son volume d'alcool à 95 0/0, on laisse reposer une ou deux heures pour compléter la précipitation du glucoside et on essore à la trompe; les cristaux de vicianine sont ensuite lavés avec de l'alcool faible, puis avec de l'alcool fort, et enfin, avec de l'éther. Ils sont alors presque purs et représentent, une fois desséchés, au moins 0,9 pour cent du poids des graines.

Pour purifier la vicianine, on redissout le produit brut dans 10 à 20 fois son poids d'eau tiède; on défèque la solution à l'aide de quelques gouttes de sous-acétate de plomb et de l'hydrogène sulfuré, puis on concentre la liqueur devenue tout à fait incolore par distillation dans le vide. On termine la purification en recristallisant encore une ou deux fois le glucoside dans cinq fois son poids d'eau bouillante.

La vicianine pure cristallise en touffes d'aiguilles incolores et brillantes.

Elle est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble, au contraire, dans l'eau froide: de 0,12 à 0,13 pour cent aux températures de $+15^{\circ}$ à $+20^{\circ}$.

Elle se dissout beaucoup moins encore dans l'alcool. On a trouvé (3).

Dans l'alcool à 95 0/0.....	0.109 0/0, à $+16^{\circ}$
Dans l'alcool à 95 0/0.....	0.115 à $+18,4$
Dans l'alcool à 80 0/0.....	0.659 à $+19,2$

La vicianine paraît tout à fait insoluble dans l'éther de pétrole, le benzène, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Son point de fusion, déterminé au bloc Maquenne est situé vers $+160^{\circ}$.

En solution aqueuse saturée, elle dévie le plan de la lumière polarisée de $-20^{\circ}7$ (moyenne de trois déterminations; température -16° à $+18^{\circ}$).

(1) *Idem*, t. 134, p. 124-127; 1902 et *Bull. soc. Chim.*, 3^e série, t. 27, p. 454-459; 1902.

(2) Quelques alcaloïdes, comme la morphine, la quinidine, etc., se comportent à peu près de la même façon.

(3) On a pris les solubilités en agitant un excès de vicianine avec l'eau ou l'alcool pendant 24 heures, filtrant et évaporant un volume connu de la solution (20 à 50 cc.) dans un vase à extrait, à $+103^{\circ}$, jusqu'à poids constant.

La vicianine renferme 8,2 pour cent d'azote entièrement libérable par l'émulsine sous forme d'acide cyanhydrique.

Les graines de *Vicia angustifolia* que j'ai analysées peuvent donc fournir environ 0^{gr},750 d'acide cyanhydrique par kilogramme. C'est une proportion élevée qui doit faire proscrire l'emploi de ces graines dans l'alimentation des animaux domestiques.

N° 25. — Contribution à l'étude de la constitution des matières albuminoïdes; Recherches sur la vraie nature des glucoprotéines et leucéines de Schützenberger; par MM. Louis HUGOUNENQ et Albert MOREL.

Il nous a paru intéressant de préciser la raison des différences que l'on constate entre les notions sur la constitution des matières albuminoïdes admises comme classiques à une époque encore peu éloignée de nous et celles que l'on peut tirer des publications récentes.

Nous avons été frappés, en effet, des divergences considérables entre les résultats de Schützenberger (1) décrivant parmi les produits que donne l'hydrolyse de la gélatine : le glyocolle, l'alanine, l'acide amido-butyrique, des traces d'acide glutamique, plus des termes en $C^6H^{12} - ^1NO^2$ ou leucéines et des glucoprotéines en $C^6H^{12}N^2O^4$, et les résultats d'Emil Fischer (2) caractérisant dans les produits d'hydrolyse de la gélatine : le glyocolle, l'alanine, la proline, la leucine, les acides aspartique et glutamique, sans rencontrer jamais ni leucéines, ni glucoprotéines.

Il était tout aussi difficile de mettre d'accord Schützenberger (3) signalant dans l'hydrolyse barytique de l'ovalbumine : des leucines, leucéines, glucoprotéines- α , tyroleucine, corps vitreux amorphe, avec Abderhalden et Pregl (4) retirant de la même albumine : l'alanine, la leucine, la proline, les acides aspartique et glutamique, la phénylalanine, la tyrosine, la cystine, mais ne parlant jamais des complexes découverts par le savant français.

Fallait-il expliquer ces divergences comme une conséquence du progrès effectué en chimie dans la séparation des acides amidés ?

Nous n'avons pas cru être autorisés à rejeter l'existence des produits signalés par Schützenberger sans apporter des preuves

(1) SCHÜTZENBERGER, *C. R.*, t. 82, p. 263.

(2) EMIL FISCHER, *Zeit. phys. Ch.*, t. 35, p. 70.

(3) SCHÜTZENBERGER, *Ann. Ch. et Phys.*, 5^e série, t. 46, p. 334.

(4) ABDERHALDEN ET PREGL, *Zeit. phys. Ch.*, t. 46, p. 24.

expérimentales de l'imperfection de sa technique. De nouvelles recherches nous semblaient nécessaires pour justifier l'opinion d'Emil Fischer (1) disant : « Schützenberger a le mérite d'avoir montré que le nombre des acides amidés dérivés des protéines est plus considérable qu'on le croyait avant lui. Mais en remarquant la peine énorme qu'il a eue pour isoler ces produits, on est convaincu que sa méthode de séparation était insuffisante. Schützenberger s'est efforcé de séparer les acides amidés par cristallisation dans l'eau et l'alcool, ce qui ne suffit pas pour isoler ces corps qui donnent si fréquemment des cristallisations mélangées. C'est pourquoi la plupart des produits analysés par Schützenberger semblent être des mélanges, et ses résultats sur la présence des différents acides amidés dans les albumines doivent être soumis à la vérification ».

Il était utile également de contrôler l'assertion de Lepierre (2) qui certifie avoir préparé des glucoprotéines- α , avoir analysé et cryoscopé des corps en $C^*H^{12}N^2O^4$.

Doit-on admettre que les chimistes allemands n'ont pas su extraire les produits que Schützenberger, Bleunard (3), et Lepierre savent isoler? Ou bien fallait-il admettre que l'hydrolyse barytique à $+100^\circ$ se comporte différemment de l'hydrolyse acide et donne des produits spéciaux?

Autant de questions de la plus haute importance qui ne pouvaient être résolues que par de nouvelles recherches. C'est ce qui nous a engagés à comparer les résultats de Schützenberger et de son école avec ceux de Fischer, d'Abderhalden et aussi avec les résultats de nos travaux personnels (4).

Nous avons, à cette intention, appliqué les techniques modernes à l'étude des produits d'hydrolyse de l'albumine du blanc d'œuf de poule par la baryte à $+100^\circ$.

I

Préparation des produits de Schützenberger. — Nous avons mis en œuvre 1782 gr. d'albumine de blanc d'œuf de poule purifié par simple coagulation et lavage à l'eau, puis dessiccation à $+100^\circ$.

(1) E. FISCHER. *Zeit. phys. Ch.*, t. 33, p. 413.

(2) LEPIERRE, *Journ. phys. et pathol. génér.* 1903, p. 323.

(3) *Thèses Fac. Sciences*, Paris, 1881.

(4) HUGOUNENQ. Sur la vitelline. Sur une albumine retirée des œufs de harangs, (*C. R.*, 1906).

Nous les avons attaqués par 8 kilogs de baryte et 6 kilogs d'eau à la température d'ébullition de la solution, pendant 72 heures.

La masse a été filtrée bouillante et le résidu insoluble bien lavé à l'eau bouillante afin d'entraîner l'aspartate de baryte peu soluble.

La solution débarrassée exactement de baryte par SO_4H_2 a été évaporée au bain-marie jusqu'à cristallisation, les eaux-mères séparées des cristaux déposés après refroidissement, puis concentrées jusqu'à ce que, par refroidissement, elles n'abandonnent plus de cristaux.

Nous avons ainsi séparé les cristaux A et le sirop B.

Les cristaux A bien essorés ont été épuisés par l'alcool à 92° bouillant : le résidu insoluble était constitué par les leucines de Schützenberger, la solution alcoolique a laissé déposer, après concentration et refroidissement, des cristaux constitués par les leucéines.

Le sirop B additionné d'alcool à 92° bouillant a donné naissance à des cristaux qu'on a joint aux leucines.

La solution mère alcoolique de ces cristaux après concentration, a laissé déposer de nouveaux cristaux, les glucoprotéines- α .

Les solutions alcooliques mères A et B, débarrassées d'alcool, ont fourni une colle précipitable par l'éther (le corps vitreux amorphe).

Nous avons sur ces :

Leucines.....	350 ^{gr}
Leucéines.....	350
Glucoprotéines- α	173
Corps vitreux amorphe.....	302

appliqué les méthodes de séparation que nous allons décrire.

II

1° Chacun des groupes a été dissous dans l'eau et additionné d'une solution saturée à froid d'acide phospho-tungstique contenant en plus 10 0/0 d'acide sulfurique, jusqu'à ce que le précipité qui se formait cessât d'être floconneux pour devenir granuleux.

Le précipité floconneux a été séparé par centrifugation, puis lavé à l'eau, broyé avec un excès de baryte et additionné d'eau. La solution barytique séparée par une nouvelle décantation après centrifugation a été saturée exactement par le gaz carbonique et évaporée à sec au bain-marie. Le résidu repris par l'eau ne contenait pas de substances cristallisables : il était composé de colles ayant beaucoup d'analogie avec les polypeptides naturels.

2° Les eaux-mères du précipité floconneux ont été additionnées d'un excès d'une solution d'acide phosphotungstique, tant qu'il se formait un précipité granuleux cristallin.

Ce précipité séparé par centrifugation a été traité, pour l'étude des acides diamidés, suivant la technique de Kossel et Kutscher (1), avec les perfectionnements indiqués récemment par Kossel et Platten (2) et, dans l'intention de rechercher les corps diaminés complexes signalés dernièrement par Hugounenq et Galimard (3).

Débarrassé des acides phospho-tungstique et sulfurique par la baryte, puis de la baryte par l'acide sulfurique, il a été dissous dans 6 litres d'eau qu'on a chauffés à 80°, et additionnés de sulfate d'argent jusqu'à ce qu'une prise d'essai donnât avec la baryte un précipité jaune et non plus blanc.

Après refroidissement à $+ 40^{\circ}$, de la baryte en excès a été encore ajoutée. On a obtenu un précipité A et une solution B.

Le précipité A peu abondant devait renfermer l'histidine. Nous rappelons que nous ne pouvions ici rencontrer d'arginine qui, comme on le sait, est détruite par les alcalis à l'ébullition. Ce précipité mis en suspension dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique a été débarrassé de l'argent par l'hydrogène sulfuré, de l'excès d'acide sulfurique par la baryte, enfin de la baryte par le gaz carbonique.

Après traitement au sulfate mercurique en présence de l'acide sulfurique à 2.5 0/0, élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré, addition d'eau de baryte, puis élimination de la baryte par le gaz carbonique, enfin évaporation à sec, le résidu repris par l'eau chlorhydrique aurait dû donner naissance à une cristallisation de chlorhydrate d'histidine. Il ne nous a donné qu'un faible résidu dans lequel l'examen cristallographique n'a pu déceler le chlorhydrate d'histidine.

La solution B a été acidifiée par l'acide sulfurique, débarrassée d'argent par l'hydrogène sulfuré, filtrée, concentrée à 1 litre et les diamines qu'elle contenait purifiées par précipitation à l'état de phosphotungstates, puis mises en liberté par la technique habituelle.

Leur solution aqueuse a été évaporée à sec, et le résidu additionné d'alcool absolu, puis d'une solution alcoolique d'acide picrique sans excès, a donné un précipité qu'on a évité de redis-

(1) KOSSEL et KUTSCHER, *Zeit. für. phys. Ch.*, t. 31, p. 165.

(2) KOSSEL et PLATTEN, *Zeit. für. phys. Ch.*, t. 38, p. 39.

(3) HUGOUNENQ et GALIMARD, *C. R.*, juillet, 1906.

soudre dans un excès d'acide picrique. Ce précipité était formé surtout de picrate de lysine; il a été purifié par cristallisation dans l'eau. L'alcool mère et les eaux mères ont été réunis, débarrassés d'acide picrique par acidification avec un acide minéral et agitation avec de l'éther tant que celui-ci se colore en jaune. Le résidu de ce traitement en solution aqueuse chlorhydrique a été purifié par un traitement à l'acide phosphotungstique. De la solution obtenue par mise en liberté des diamines de leurs phosphotungstates, on a, par le chlorure de benzoyle et la soude extrait des dérivés benzoylés par la méthode de Schotten-Baumann. Ceux-ci insolubles dans l'eau acide ont été isolés débarrassés d'acide benzoïque par l'éther de pétrole, puis purifiés par cristallisation dans l'alcool. La dibenzoylornithine cristallisant plus facilement que la dibenzoyl-lysine a été séparée et nous avons ainsi pu caractériser l'acide ornithurique.

3° Enfin les eaux-mères des précipités phosphotungstiques de polypeptides et de diamines ont été débarrassées de l'excès de ce réactif par la baryte, et de la baryte par l'acide carbonique, puis évaporées au bain-marie à sirop.

Pendant l'évaporation du groupe leucines, une suspension de la chauffe ayant amené un refroidissement a permis une cristallisation composée de toute la tyrosine qu'une seconde cristallisation a permis d'obtenir à l'état de pureté.

Le sirop a été éthérifié à trois reprises par la méthode de Fischer, c'est-à-dire la masse sèche a été additionnée de 4 fois son poids d'alcool absolu, puis soumise à un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à presque complète dissolution. L'alcool a été ensuite chassé dans le vide jusqu'à siccité, puis le résidu additionné de nouvel alcool. On a recommencé encore deux fois cette éthérification.

Le résidu de la troisième opération, redissous dans le minimum d'eau glacée, a été placé dans un mélange réfrigérant et maintenu à une température inférieure à 0°. Il a alors été additionné d'une solution de soude concentrée, refroidie au préalable, sans aller jusqu'à neutralisation complète, puis épuisé à l'éther. Le résidu a été additionné d'un excès de carbonate de potasse sec jusqu'à formation d'une masse pâteuse que nous avons épuisée à l'éther.

Les solutions éthérées, passées sur du carbonate de potasse sec, ont été séchées pendant 24 heures sur du sulfate de soude anhydre. Elles ont ensuite été débarrassées, d'éther par distillation sous pression réduite et enfin le résidu a été rectifié dans le vide. Comme nous ne possédons pas la puissante pompe à vide d'Emil Fischer,

ni son réfrigérant à air liquide, nous nous sommes servi de la pompe à mercure d'Alvergnat (grand modèle) en condensant les vapeurs à l'aide d'un mélange de glace et de sel entourant le récipient de la pompe. Cet agencement, suggéré par les techniques de Nicloux, nous a permis de distiller les éthers des acides monoamidés sans décomposition appréciable jusqu'à 110° ; nous n'avons pas cru devoir pousser la distillation au delà, préférant étudier le résidu intact que de l'altérer par une distillation que nous ne pouvions réaliser parfaite.

Nous avons ainsi fractionné les éthers dans les quatre groupes suivants :

- a). — De 50° à 80° sous 10 à 11 m/m. ;
- b). — De 80° à 100° sous 11 m/m. ;
- c). — De 100° à 110° sous 1 à 2 m/m. ;
- d). — Résidu non distillé.

4°. — Dans ces fractions d'éthers nous avons effectué les séparations, que décrivent Abderhalden et Pregl, (1) afin d'obtenir des résultats plus comparables à ceux que ces auteurs ont obtenus en étudiant les produits d'hydrolyse acide de l'ovalbumine cristallisée.

1^{re} fraction — Sur $1/4$ de cette fraction, nous avons cherché la présence du glyocolle en essayant de faire cristalliser vers 0° le chlorhydrate de son éther éthylique ; nous n'en avons point rencontré. Nous avons saponifié les $3/4$ restant par ébullition avec l'eau, puis séparé par cristallisation l'alanine qui se trouvait seule dans ce fractionnement, sans acide aminovalérique,

2^e et 3^e fractions réunies. — Nous avons saponifié les éthers par ébullition avec l'eau et après évaporation à sec nous avons épuisé le résidu sec par l'alcool bouillant. Nous avons obtenu un résidu cristallin renfermant un peu d'alanine et surtout de la leucine, et une solution alcoolique qui, après évaporation à sec et reprise par l'alcool absolu, a été de nouveau évaporée à sec, reprise par l'eau et transformée en sel de cuivre ; ce sel avait la composition du prolinat de cuivre.

4^e fraction. — Fraction résiduelle. Elle a été traitée par 5 fois son volume d'eau, puis agitée avec un grand excès d'éther pur. On a décanté l'éther, on l'a lavé à l'eau distillée, puis on a séché et distillé l'éther et enfin on a soumis le résidu de la solution étherée à l'action de l'acide chlorhydrique concentré. Du chlorhydrate de phényla-

(1) ABDERHALDEN et PREGL, *Zeit. phys. Ch.*, t. 46, p. 24.

lanine formé, la phénylalanine a été mise en liberté par un excès d'ammoniaque, évaporation à sec, et élimination de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque par l'eau froide.

Les éthers non dissous dans l'épuisement à l'éther furent saponifiés par ébullition de plusieurs heures avec la baryte.

Après 2 ou 3 jours de repos à froid, l'aspartate de baryte peu soluble a été séparé. Les eaux mères barytiques, débarrassées de l'excès de baryte par l'acide sulfurique sans excès, furent évaporées à sirop, saturées par l'acide chlorhydrique gazeux et abandonnées dans la glacière. Les cristaux qui se formaient étaient constitués par du chlorhydrate d'acide glutamique.

Enfin les dernières eaux mères débarrassées d'acide chlorhydrique par l'oxyde de plomb étaient concentrées et abandonnées à la glacière jusqu'à ce qu'on en retirât quelques cristaux d'acide aspartique.

Ce sont là tous les produits qu'une analyse longue et pénible, encore certainement très imparfaite, surtout au point de vue quantitatif, nous a permis de caractériser dans les groupes sus-indiqués.

III

Résumé des séparations effectuées dans les quatre groupes.

Nous rappelons que, suivant la technique de Schützenberger, nous avons séparé, parmi les produits de l'hydrolyse de l'ovalbumine : leucines, leucocines, glucoprotéines- α , corps vitreux amorphe.

1^{er} groupe. — Leucines. 350 gr.

Ce groupe nous a fourni peu de précipité phosphotungstique floconneux ou granuleux. Ces précipités ont été réunis à ceux des autres groupes pour être étudiés avec eux. Dans l'étude des acides monoaminés nous avons obtenu, en totalisant les résultats et en tenant compte des pertes par prises d'échantillons pour diverses opérations :

34^{gr},7 d'alanine fondant à 293° (cor.) et donnant à l'analyse : matière, 0^{gr},2154 ; volume de N, 28 cc. ; pression, 755 mm. ; f. 11.1 ; température, 13° — soit en centièmes : trouvé, N, 15,33 — calculé pour $C^3H^7NO^2$: N, 15,7.

142^{gr},8 de leucine fondant à 297° (cor.) et donnant après de nombreuses purifications : matière: 0^{gr},2318 ; volume de N, 21^{cc},9 ; pression, 756 mm. ; f, 14,7 ; température 17°,3 — soit en centièmes : trouvé, N, 10,92 — calculé pour $C^6H^{13}NO^2$: N, 10,68.

9^{gr},8 de phénylalanine, caractérisée par la réaction de Schultze et Winterstein, et par la formation d'aldéhyde phénylacétique : ma-

tière, 0^{gr},1871 ; volume de N, 13^{cc},8 ; pression, 759 mm. ; f, 8,6 ; température, 9°.2 — soit en centièmes : trouvé, N, 8,79 — calculé pour C⁹H¹¹NO³ : N, 8,47.

3^{gr},2 d'acide aspartique : caractérisé par sa préparation, par le peu de solubilité de son sel de baryte, par sa forme cristalline. Non analysé.

2^{gr},7 d'acide glutamique ; caractérisé par le peu de solubilité de son chlorhydrate et par la formation de glutamate de zinc peu soluble.

17^{gr},6 de tyrosine qui, après lavage à l'acide acétique cristallisable, a donné à l'analyse : matière, 0^{gr},2666 ; volume de N, 18^{cc},6 ; pression, 760 mm. ; f. 15^{mm},3 ; température 18° — soit en centièmes : Trouvé, N, 7,70 ; calculé pour C⁹H¹¹NO³, N, 7,78.

2^e groupe. — *Leucéines*. 350 gr.

Les précipités phosphotungstiques, toujours très faibles, ont été réunis à ceux des autres groupes.

Nous avons extrait des acides monoamidés

73^{gr},0 d'alanine, donnant à l'analyse ; matière, 0^{gr},2660 ; volume de N, 34^{cc},6 ; pression, 746 mm. : température, 15°.8 ; f, 13^{mm},3 ; soit en centièmes : trouvé : N, 14,9 — calculé pour C³H⁷NO² : N, 15,7.

108 gr. de leucine ayant subi de nombreuses purifications avant d'arriver à donner à l'analyse : matière, 0^{gr},2979 ; volume de N, 29^{cc},0 ; pression. 748 mm. ; f. 13^{mm},5 ; température, 16°.0 — soit en centièmes ; trouvé : N, 11,2 — calculé pour C⁶H¹³NO² : N, 10,68.

24^{gr},45 de prolinat de cuivre racémique, donnant à l'analyse ; matière, 0^{gr},3411 ; poids de Cu²S, 0^{gr},0907 — soit en centièmes : trouvé : Cu, 21,27 — calculé pour C¹⁰H¹⁶N²O⁴Cu : Cu, 21,82.

65 gr. de phénylalanine, caractérisée par toutes ses réactions et donnant à l'analyse : matière, 0^{gr},1994 ; volume de N, 1^{cc},8 ; pression, 754 mm. ; f, 11^{mm},9 ; température, 14° — soit en centièmes : trouvé : N, 8,69 — calculé pour C⁹H¹¹NO² : N, 8,47.

16^{gr},6 d'acide aspartique, donnant à l'analyse : matière, 0^{gr},2114 ; CO², 0^{gr},2760 ; H²O, 0^{gr},1029 — soit en centièmes : trouvé, C, 36,61 ; H, 5,41 — calculé pour C⁴H⁷NO⁴ : C, 36,08 ; H, 5,30.

6^{gr},7 d'acide glutamique donnant à l'analyse (après départ de l'acide HCl du chlorhydrate) matière, 0^{gr},1971 ; volume de N, 16^{cc},5 ; pression, 746 mm. ; f, 13^{mm},4 ; température, 15°.9 — soit en centièmes : trouvé : N, 9,61 — calculé pour C⁵H⁹NO⁴ : N, 9,52.

3^e groupe. — *Glucoprotéines-a. 173 gr.*

Les précipités phosphotungstiques déjà plus abondants ont été encore réunis aux précipités donnés par les trois autres groupes.

La méthode de fractionnement des éthers des acides monoamidés nous a, en outre, donné :

22^{gr},4 d'alanine, fondant à 294° (cor.) donnant à l'analyse : matière, 0^{gr},2883 ; volume de N, 39^{cc},1 ; pression, 748 mm. ; f, 13^{mm},9 ; température, 16°,4 — soit en centièmes : trouvé : N, 15,46 — calculé pour C³H⁷NO² : N, 15,7.

20 gr. de leucine, fondant à 297° et donnant à l'analyse ; matière, 0^{gr},1915 ; volume de N, 18^{cc},1 ; pression, 756 mm. ; f, 12^{mm},9 ; température, 15°,2 — soit en centièmes : trouvé : N, 11,02 — calculé pour C⁶H¹³NO² : N, 10,68.

0^{gr},42 de prolinat de cuivre non analysé.

12 gr. de phénylalanine caractérisée par ses deux réactions et donnant à l'analyse : matière, 0^{gr},2590 ; volume de N, 19^{cc},5 ; pression, 746 mm. ; f, 13^{mm},3 ; température, 15°,8 — soit en centièmes : trouvé : N, 8,60 — calculé pour C⁹H¹¹NO² : N, 8,47.

8^{gr},6 d'acide aspartique, analysé et caractérisé à l'état d'aspartate de baryte : matière, 0^{gr},2338 ; poids de SO⁴Ba, 0^{gr},1316 — soit en centièmes : trouvé : Ba, 32,7 — calculé pour C⁸H¹²N²O⁴Ba : Ba, 32,9.

20^{gr},1 d'acide glutamique, caractérisé à l'état d'acide libre par l'analyse : matière, 0^{gr},3614 ; CO², 0^{gr},5402 ; H²O, 0^{gr},2060 — soit en centièmes : trouvé : C, 40,7, H, 6,33 — calculé pour C⁵H⁹NO⁴ : C, 40,8, H, 6,13.

4^e groupe. — *Corps vitreux amorphe.*

Ce groupe est constitué presque exclusivement par des substances précipitables par l'acide phosphotungstique.

A ces précipités phosphotungstiques ont été réunis les précipités des autres groupes et leur étude a été poursuivie au point de vue des acides diamidés que renfermaient les précipités granuleux et au point de vue des polypeptides que renfermaient les précipités floconneux. Les eaux-mères phosphotungstiques, examinées au point de vue de la présence possible des acides monoamidés, n'ont fourni que des traces de leucine et de phénylalanine.

Précipités phosphotungstiques granuleux des quatre groupes.

Nous avons pu en retirer :

0^{gr},85 d'un produit pris d'abord pour de l'histidine, mais qu'une étude plus complète n'a pas permis d'identifier avec ce produit ;

puis 11^{gr},7 de picrate de lysine, correspondant à 4^{gr},09 de lysine et donnant à l'analyse : matière, 0^{gr},2247 ; volume de N, 37^{cc},2 ; pression 732 mm. ; *f*, 14^{mm},4 ; température, 17° — soit en centièmes : trouvé : N, 19.02 — calculé C¹²H¹⁷N⁵O⁹ : N, 18.66.

Enfin, 4^{gr},3 d'acide ornithurique, ou dibenzoylornithine, correspondant à 1^{gr},50 d'ornithine, donnant à l'analyse : matière, 0^{gr},2133 ; CO², 0^{gr},5227 ; H²O, 0^{gr},1133 — soit en centièmes : trouvé : C, 66.8 ; H, 5 — calculé pour C¹⁹H²⁰N²O⁴ : C, 67.06 ; H, 5.8.

Précipités phosphotungstiques floconneux des quatre groupes.

Ces précipités repris par l'eau, débarrassés des acides phosphotungstique et sulfurique par le baryte, puis de la baryte par l'acide sulfurique quantitativement et évaporés à sec, ont donné des colles incristallisables solubles dans l'eau et dans l'alcool, ne précipitant pas par les réactifs précipitants des albumines et des albumoses, donnant avec l'hydrate d'oxyde de cuivre une solution bleue qui ne rappelle en rien la solution rosée donnée par les peptones, précipitant par l'iodure de potassium ioduré : ce sont des corps très voisins des polypeptides naturels signalés par Emil Fischer, Alderhalden, Bergell, Zuntz, Pick, Pfaundler, Reach dans les produits d'hydrolyse des albumines alimentaires sous l'action des ferments digestifs. Pour compléter notre étude, nous avons essayé de dédoubler ces colles, que nous considérons comme des produits intermédiaires de l'évolution de l'albumine vers les acides amidés. Nous avons alors chauffé ces colles, pesant, dans un état voisin de la dessiccation parfaite, 301 gr., avec leur poids d'acide chlorhydrique concentré (densité 1.19) et 6 gr. de chlorure d'étain, pendant 12 heures.

La solution résultant de ce traitement, débarrassée de l'étain, a été concentrée à sirop dans le vide au bain-marie, puis soumise à la précipitation phosphotungstique suivie du traitement déjà décrit, qui nous a permis d'extraire :

4^{gr},91 de picrate de lysine, correspondant à 1^{gr},72 de lysine, donnant à l'analyse : matière, 0^{gr},1815 ; volume de N, 29^{cc},8 ; pression, 752 mm. ; *f*, 13^{mm},5 ; température, 16° — soit en centièmes : trouvé : N, 19.02 — calculé pour C¹²H¹⁷N⁵O⁹ : N, 18.66.

Les eaux-mères contenaient des acides mono-amidés qui ont été extraits par le procédé déjà décrit :

21^{gr},3 d'alanine, fondant à 293° et donnant à l'analyse matière, : 0^{gr},2012 ; volume de N, 26^{cc},5 ; pression, 748 mm. ; *f*, 13^{mm},5 ;

température, 16° — soit en centièmes : trouvé : N, 15.2 — calculé pour $C^3H^7NO^2$; N, 15.7.

16^{er},9 de phénylalanine caractérisée par ses deux réactions, donnant à l'analyse : matière, 0^{er},1982; volume de N, 14^{cc},8; pression, 755 mm.; *f*, 11^{mm},3; température, 13°2 — soit en centièmes : trouvé : N, 8.23 — calculé pour $C^9H^{11}NO^2$; N, 8.47.

8^{er},9 d'acide aspartique, caractérisé à l'état d'aspartate de baryte : matière, 0^{er},3314; sulfate de baryum, 0^{er},1848 — soit en centièmes : trouvé : Ba, 32.4 — calculé pour $C^4H^6N^2O^8Ba$: Ba, 32.9.

33^{er},1 d'acide glutamique donnant à l'analyse : matière, 0^{er},2817; CO^2 , 0^{er},4183; H^2O , 0^{er},1607 — soit en centièmes : trouvé : C, 40.5; H, 6.33 — calculé pour $C^5H^9NO^4$; C, 40.8; H, 6.13.

Conclusions

1° L'hydrolyse par la baryte à + 100° de l'ovalbumine nous a permis d'extraire :

Alanine.....	8.40 %
Leucine.....	15.2
Proline.....	1.1
Lysine.....	0.27
Ornithine.....	0.08
Phénylalanine.....	5.2
Acide aspartique.....	1.7
Acide glutamique.....	3.5
Tyrosine.....	0.99

2° En comparant les acides monoamidés, que avons ainsi caractérisés, à ceux qu'Alderhalden et Pregl (1) ont extrait des produits de l'hydrolyse chlorhydrique de l'ovalbumine, et les acides diamidés à ceux isolés par Hugounenq et Galimard des produits de l'hydrolyse sulfurique de cette même substance, soit :

Alanine.....	8.06 %
Leucine.....	7.1
Proline.....	2.3
Acide aspartique.....	1.5
Acide glutamique.....	8.0
Phénylalanine.....	4.4
Tyrosine.....	1.1
Arginine.....	2.14
Lysine.....	2.15
Histidine.....	0

(1) Dans la publication d'Abderhalden et Pregl (*Zeit. f. phys. Ch.* t. 46, p. 24), les résultats relatifs sont, par suite de lapsus, erronés. Il faut, d'après les indications personnelles d'Abderhalden, les corriger en les calculant d'après les chiffres absolus. C'est ce que nous avons fait ici.

on voit que les méthodes modernes permettent de conclure que l'hydrolyse acide donne les mêmes produits que l'hydrolyse barytique, mais en proportions parfois différentes.

3° L'hydrolyse barytique à $+ 100^{\circ}$ semble plus ménagée et donne une proportion plus grande de polypeptides incristallisables, matériaux que l'hydrolyse acide, plus énergique, peut cliver en acides amidés.

4° L'expérience vérifie donc pleinement l'hypothèse d'Emil Fischer; elle nous montre, en effet, que les *leucéines* et *glucoprotéines* de P. Schützenberger ne sont autre chose que des mélanges d'acides amidés et que les termes de leucéines et de glucoprotéines doivent disparaître du langage scientifique.

En terminant, nous devons joindre à l'hommage rendu par Emil Fischer à l'éminent chimiste français Schützenberger, le témoignage d'admiration que méritent ses travaux, qui, comme le dit Fischer, ont ouvert la voie à l'étude des albumines, en montrant que le nombre des acides amidés qu'on peut extraire de ces corps est plus grand qu'on ne le pensait autrefois.

Notre travail met un terme au désaccord apparent qui régnait entre les résultats de Schützenberger et ceux des chimistes modernes.

(Institut Chimique de l'Université de Lyon; Faculté de médecine).

N° 26. — Oxydation de l'hydrogène philothionique par les oxydases; par M. J. de REY-PAILHADE.

J'ai été amené par des considérations théoriques (*Bull. Soc. Chim.*, 1906, p. 1031), à conclure à l'oxydation de l'hydrogène philothionique par l'oxygène labile des oxydases. L'expérience vient de me donner une première preuve de cette déduction théorique. J'ai oxydé l'hydrogène philothionique de l'albumine de l'œuf de poule au moyen de l'oxydase artificielle de M. Trillat.

On prépare à l'avance : 1° une solution de chlorure de manganèse à 1 0/0; 2° une solution de soude caustique à 4 0/0. On délaye 20 cc. de blanc d'œuf frais dans 200 cc. d'eau, on agite et on filtre. Cette liqueur albumineuse est additionnée de 10 cc. de solution de manganèse, on agite; puis on y ajoute 5 cc. de solution de soude. On agite vivement à l'air pendant un quart d'heure; le liquide brunit fortement sans donner de précipité, il contient de l'albuminate de bioxyde de manganèse soluble dans le mélange.

On fait un essai immédiat pour reconnaître la nature de l'albumine, en se servant de ma méthode déjà indiquée (*Bull. Soc.*

Chim., 1906, p. 1030). On prend 20 cc. de liqueur, on acidifie très légèrement et on étend d'eau à 200 cc. On observe un précipité de bioxyde de manganèse, qui tombe vite au fond, on filtre. Le filtrat clair, qui ne bleuit pas la teinture de gaïac, est portée à l'ébullition. Les flocons d'albumine coagulée essayés avec le soufre, donnent H^2S , démontrant la présence d'albumine à hydrogène philothionique dans la liqueur.

Cette constatation faite, on verse la liqueur brune dans un flacon, de manière à le remplir et on chauffe au bain-marie à 40-45°. On constate quelquefois une diminution dans la teinte. Après 2 heures et demie de chauffe, on fait un essai comme plus haut. Il y a production de H^2S et, par suite, présence de philothion dans la liqueur.

Après 4 heures de chauffage, on refait un autre essai probatoire. A ce moment, on n'observe plus de H^2S ; c'est une preuve d'absence de philothion dans la liqueur. D'autres expériences ont montré que la disparition de ce principe n'est due ni au chlorure de manganèse seul, ni à la soude caustique seule; il y a donc eu, selon toutes apparences oxydation de l'hydrogène philothionique. Pendant cette oxydation, le philothion est passé à l'état d'albumine non philothionique. Ce phénomène, pour se produire, a besoin d'un milieu alcalin: on prépare, comme il est dit plus haut, une liqueur brune active, puis avec de l'acide acétique très affaibli, on rend la réaction très peu alcaline; la teinte brune n'est pas modifiée, et il n'y a pas de précipitation. La liqueur, chauffée à 40-45° pendant 48 heures, contenait encore presque tout le philothion.

L'action de la soude caustique sur cette albumine engendre progressivement de l'acali-albumine, mais la portion d'albumine non altérée, a gardé son hydrogène philothionique.

Cette première série d'expériences peut être déjà considérée comme une preuve de l'oxydabilité de l'hydrogène philothionique par l'oxydase contenue dans le tissu musculaire. Je vais instituer des expériences pour vérifier le bien ou le mal fondé de cette généralisation.

Je défends depuis longtemps la théorie de la décomposition de l'eau en H et OH, par les organismes vivants, décomposition qui se passe dans un grand nombre d'hydratations avec production de chaleur.

Le philothion paraît se former dans l'organisme au moyen d'albumine non philothionique. On peut faire 2 hypothèses principales pour expliquer cette formation: 1° le philothion n'est qu'une modification isomérique de l'albumine non philothionique; 2° le philothion

provient d'une fixation d'hydrogène sur l'albumine ordinaire; l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau en H et OH, qui est une forme de l'hydratation.

La deuxième hypothèse est la plus vraisemblable pour les motifs suivants : le chimiste provoque des hydratations avec la plus grande facilité; au contraire, il lui est très difficile de passer d'un corps donné à un isomère chimique de ce corps. Les 3 diphénols isomériques, la pyrocatechine, la résorcine et l'hydroquinone ne s'obtiennent qu'à l'aide de procédés bien différents.

On sait d'autre part que l'albumine se combine aisément avec presque tous les corps, sels, acides, bases, etc., pour donner des composés plus facilement attaquables par les réactifs variés. Le rôle physiologique de l'albumine est de servir au renouvellement de la matière vivante qui s'épuise constamment par les actes de désassimilation. Ce rôle s'exerce en vivifiant en quelque sorte sans cesse les hydrates de carbone et les graisses venues de l'extérieur, par des combinaisons avec elle; ces combinaisons sont attaquables à la température ordinaire par les ferments variés de l'organisme, ferments oxydants, ferments hydratants, etc., qui sont tous de nature albuminoïdique.

Pendant ces divers actes, les albumines des tissus ne subissent pas plus d'usure que les albumines de la levure de bière faisant fermenter un moût sucré; l'albumine vivante qui peut être considérée comme la somme des ferments solubles divers présidant aux divers actes de la vie ne se détruit donc que très peu.

Ces considérations plaident en faveur de la théorie du scindement de l'eau en H et OH. En effet, si l'albumine philothionique, ramenée à l'état d'albumine ordinaire par l'oxydase du muscle, ne se reconstituait pas par une fixation de H, on devrait constater ou une abondante destruction d'albumine ou la disparition du philothion. C'est le contraire qu'on observe.

En résumé, la preuve de l'oxydation de l'hydrogène philothionique montre que cet hydrogène tout à fait spécial paraît remplir le rôle d'un introducteur d'oxygène extérieur dans la chambre d'oxydation de la matière vivante.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur la recherche des falsifications du beurre, à l'aide de la graisse de coco et de l'oléo-margarine ; Lucien ROBIN (*C. R.*, t. 143, p. 512 ; 8.10.1906). — Cette méthode est basée sur les remarques suivantes : 1° Les acides gras du beurre de coco sont presque totalement solubles dans l'alcool à 60° environ et à la temp. de 15°, tandis que ceux du beurre pur ne le sont que partiellement et ceux de la margarine très peu ; 2° la proportion d'acides gras solubles dans l'eau est plus considérable dans le beurre pur que dans le coco et la margarine. 3° Le beurre de coco renferme une quantité d'acides gras solubles dans l'alcool à 60°, mais insol. dans l'eau, très supérieure à celles que contiennent le beurre pur et la margarine.

L'auteur détermine dans le beurre à étudier la proportion des acides solubles dans l'alcool à 56°5, celle des acides solubles dans l'eau, et celle des acides insolubles dans l'eau. L'examen des trois chiffres obtenus, comparés aux résultats obtenus respectivement avec le beurre pur, la margarine et le beurre de coco, permet de déceler la fraude.

R. MARQUIS.

Poids atomique du dysprosium ; G. URBAIN et M. DEME-NITROUX (*C. R.*, t. 143, p. 598 ; 22.10.1906). — Le poids atomique du dysprosium a été déterminé en transformant le sulfate octohydraté en oxyde, par calcination. Les nombres trouvés donnent une moyenne de 162.54 pour ce poids atomique.

R. MARQUIS.

Recherche des éléments qui produisent la phosphorescence dans les minéraux. Cas de la chlorophane, variété de fluorine ; G. URBAIN (*C. R.*, t. 143, p. 825 ; 26.11.1906). — En comparant le spectre de phosphorescence cathodique de la chaux préparée au moyen de la chlorophane, aux spectres cathodiques des chaux renfermant des traces de terres rares pures, l'auteur a pu reconnaître dans la chlorophane la présence de traces des éléments suivants : samarium, terbium, dysprosium, gadolinium.

Pour pouvoir attribuer avec certitude les bandes du spectre de phosphorence cathodique de la chlorophane, l'auteur a préparé, à partir de la chaux pure et des terres rares pures, des fluorures phosphorescents. Ces fluorures, fondus, donnent par refroidissement des masses confusément cristallines dont les phosphorescences cathodiques sont plus vives que celles des produits naturels, les bandes spectrales étant identiques.

L'auteur décrit le spectre de phosphorescence cathodique de la chlorophane avec l'attribution des bandes aux éléments rares qui les produisent.

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude du sélénium; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 143, p. 682; 5.11.1906). — Lorsqu'on réduit l'acide sélénieux par une solution de glucose, on obtient un sélénium amorphe, rouge brique. Ce sélénium se dissout peu à peu dans l'ac. SO^4H^2 conc. en formant un sulfoxyde SeSO^3 .

Ce sulfoxyde laisse déposer, au bout d'un certain temps, du sélénium libre : $\text{SeSO}^3 + \text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Se}$.

Ce sélénium diffère du sélénium primitif et paraît constituer une variété stable.

R. MARQUIS.

Sur le protoxyde de césium; E. RENGADE (*C. R.*, t. 143, p. 592; 22.10.1906). — Le protoxyle de césium a été préparé à l'état cristallisé en évaporant sa solution dans un excès de césium. Le métal étant disposé dans une nacelle d'argent, dans un tube vide d'air, on laisse arriver lentement un volume d'oxygène égal aux $\frac{2}{3}$ environ de la quantité nécessaire à la formation de Cs^2O . Puis après avoir fait le vide à nouveau pour éliminer le gaz non absorbé, on chauffe la partie du tube contenant la nacelle dans une étuve à 200° . Le métal distille et se condense dans la partie froide du tube. La protoxyde Cs^2O restant dans la nacelle se présente en beaux cris aux rouge orangé qui, chauffés, deviennent rouge carmin, puis pourpres, puis noirs à 150° , et repassent en se refroidissant par les mêmes teintes. Chauffé plus fortement, le protoxyde de césium se volatilise sensiblement à 200° , puis à $450-500^\circ$ il fond et attaque énergiquement la nacelle en même temps qu'il se produit un sublimé de métal.

L'ammoniaque liquide transforme Cs^2O en un mélange d'amidure et d'hydrate de césium, en provoquant d'abord un dédoublement en bioxyde et césium.

R. MARQUIS.

Sur les alliages purs de tungstène et de manganèse, et sur la préparation du tungstène ; G. ARRIVAUT (*C. R.*, t. 143, p. 594; 22.10.1906). — On peut préparer, en réduisant par Al des mélanges d'oxydes de Tu et Mn, des alliages riches en tungstène, mais on n'obtient de bonnes fusions qu'en ajoutant au mélange une certaine proportion d'anhydride tungstique et de bioxyde de manganèse. Les alliages pauvres en tungstène peuvent s'obtenir en chauffant au four Schlœsing, dans un courant d'hydrogène, les métaux en poudre mélangés et comprimés, mais on ne peut guère dépasser la teneur de 25 0/0 en Tu.

L'auteur décrit une série d'alliages dont la teneur en Tu varie de 12 à 60 0/0. Ce sont des culots durs et cassants à section grenue, de couleur gris d'acier. Ils ne sont pas magnétiques. L'air les oxyde à la longue en formant des taches brunes d'oxyde de Mn. L'ac. SO_4H^2 conc. et bouillant les attaque complètement. Les acides étendus les attaquent énergiquement en laissant un résidu contenant tout le tungstène. Ce résidu, épuisé par les acides concentrés et chauds, laisse du tungstène pur. Un échantillon d'alliage à 40 0/0 de Tu, ainsi traité, a laissé du tungstène à 99.55 0/0 sous forme d'une poudre gris d'acier de densité 15.28 à 0°.

R. MARQUIS.

Sur les gaz observés dans l'attaque de la tantalite par la potasse ; C. CHABRIÉ et F. LEVALLOIS (*C. R.*, t. 143, p. 680; 5.11.1906). — La tantalite fondue avec de la potasse sèche dégage assez abondamment des gaz formés en majeure partie d'hydrogène avec une petite quantité d'azote et d'oxygène. Le volume de ces gaz varie entre 11^{cc},5 et 14^{cc},5 par gramme de tantalite.

Les auteurs admettent que ce dégagement d'hydrogène provient de la réduction de la vapeur d'eau par le protoxyde de fer de la tantalite :



D'une manière analogue, l'isérine (titanate ferreux) donne aussi de l'hydrogène par action de la potasse fondue :



R. MARQUIS.

Sur un mode de préparation de l'acide hypovanadique hydraté ; Gustave GAIN (*C. R.*, t. 143, p. 823; 26.11.1906). — Le métavanadate d'ammoniaque, chauffé dans un creuset au rouge

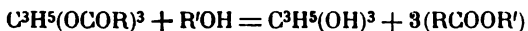
sombre, se trouve transformé en une poudre bleu foncé qui est un mélange de V^2O^3 et V^2O^4 . Cette poudre, traitée en vase bouché par une solution d'anhydride sulfureux dans l'eau bouillie, donne une solution bleu d'azur et laisse un résidu bleu très clair formé de fines aiguilles qui constituent un sulfite de formule $2V^2O^4, 3SO^2, 10H^2O$.

La solution bleu d'azur, étant chauffée au voisinage de l'ébullition, perd de l'acide sulfureux en même temps qu'elle devient verte, puis elle laisse déposer un précipité cristallin qui s'attache aux parois du ballon.

Ce précipité séché forme une poudre cristalline rose qui est l'acide hypovanadique hydraté $V^2O^4, 2H^2O$. R. MARQUIS.

Sur les conditions de précipitation et de redissolution des sulfures; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 143, p. 678; 5.11.1906). — L'auteur, en réponse à un mémoire de MM. Bruni et Padoa (*Atti R. Ac. d. Lincei*, 5^e série, 14, II, p. 525), rappelle qu'il a étudié, en 1882, l'influence de la tension du gaz sulthydrique sur les solutions salines, neutres ou acides, lors de la formation des sulfures métalliques. R. MARQUIS.

Sur l'alcoololyse des corps gras; A. HALLER (*C. R.*, t. 143, p. 657; 5.11.1906). — On sait que l'eau faiblement acidulée favorise l'hydrolyse des corps gras en glycérine et acides gras. L'auteur montre que si l'on substitue au milieu eau acidulée un milieu alcoolique renfermant de petites quantités d'acides, il se produit un dédoublement analogue à celui que provoque l'eau acidulée à haute température, avec cette différence, toutefois, que l'un des produits de la saponification se fixe au restant alcool pour donner naissance à un éther-sel. Il y a, en un mot *alcoololyse* :



Les corps gras mis en œuvre ont été : 1^o des huiles ou matières grasses ne renfermant, à côté d'oléine, que des glycérides à acides gras saturés (beurre, beurre de coco, de cacao, margarine, suif); 2^o des huiles siccatives (lin, pavot, bancoulier, etc.); 3^o des huiles contenant des glycérides à oxyacides (ricin). Le dédoublement a été opéré avec de l'alcool méthylique absolu contenant 1 à 2 0/0 de gaz HCl sec, en chauffant au bain-marie jusqu'à ce que le mélange du corps gras avec le double de son poids d'alcool chlor-

hydrique soit devenu homogène. On verse ensuite dans l'eau, on sépare les éthers surnageant et on les fractionne. Pour séparer l'oléate des myristate, palmitate, stéarate de méthyle, on refroidit fortement et on essore, ou bien on étale le produit sur des plaques poreuses maintenues à 0°.

L'alcoolyse est rapide et totale, des corps gras solubles dans l'alcool et des glycérides à poids moléculaires peu élevés. Pour les matières grasses riches en glycérides à poids moléculaires élevés, et principalement pour les huiles siccatives, l'alcoolyse nécessite plusieurs traitements. Elle est facilitée quand on l'opère au sein d'un dissolvant neutre tel que le benzène ou le tétrachlorure de carbone.

L'auteur fait remarquer que l'alcoolyse est un moyen pratique pour la préparation d'un certain nombre d'éther-sels d'acides gras et qu'elle constitue une méthode d'analyse qualitative des matières grasses. Qu'en outre, se faisant à température relativement basse et en présence de peu d'acide, elle permet de respecter les corps qui, contenus en très petites quantités dans les produits naturels, leur donnent le parfum, le goût de terroir caractéristique.

R. MARQUIS.

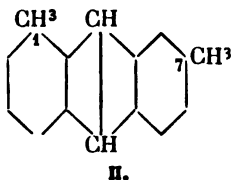
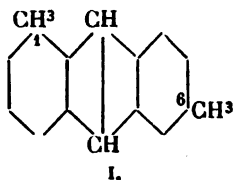
Observations relatives aux équilibres étherés et aux déplacements réciproques entre la glycérine et les autres alcools; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 143, p. 717; 12.11.1906). — L'auteur rappelle qu'il a autrefois (*Ann. de Chimie*, 3^e série, t. 41, 1854) étudié les déplacements réciproques à l'égard d'un même acide, entre la glycérine et l'alcool, l'un libre, l'autre combiné. Les expériences ont été faites sur une série de glycérides purs dérivés d'acides à poids moléculaires différents et sur certains glycérides naturels. Elles ont été réalisées, les unes directement, en opposant les deux alcools purs sans addition d'eau, les autres avec le concours de l'acide chlorhydrique.

R. MARQUIS.

Etude sur la formule de constitution de quelques diméthylanthracènes; James LAVAUX (*C. R.*, t. 143, p. 687; 5.11.1906). — L'auteur a obtenu précédemment (*Bulletin*, t. 33, p. 222, 352, 1328) dans l'action du chlorure de méthylène sur le toluène en présence de AlCl_3 , un mélange de 3 diméthylanthracènes qu'il a appelés A, B et C. Il a montré depuis (*Bulletin*, t. 33, p. 1328) que B était le 2-7-diméthylanthracène.

Cette conclusion est appuyée aujourd'hui sur de nouveaux faits :
 1° Le carbure a été transformé par oxydation en acide méthylantraquinone-carbonique, lequel, réduit en ac. méthylantracène-carbonique, donne, par perte de CO^2 , le β -méthylantracène; 2° Le carbure a été transformé par oxydation en ac. anthraquinone-dicarbonique, que la potasse fondue, à 260° , scinde en un mélange d'ac. m. et p-phthaliqes.

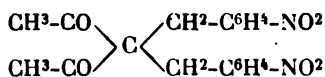
Quant au carbure A, soumis aux mêmes réactions sur le précédent, il conduit : 1° au β -méthylantracène; 2° à un mélange d'acides o. m. et p-phthaliqes. Les deux constitutions suivantes sont donc possibles :



Par des considérations tirées de la constitution du ditolylméthane qui se forme intermédiairement, l'auteur considère comme probable la formule I.

R. MARQUIS.

Condensation des chlorures de benzyle o. et p. nitrés avec l'acétylacétone; H. MECH (*C. R.*, t. 143, p. 751; 12.11.1906). — Le chlorure de benzyle p-nitré, condensé avec l'acétylacétone sodée donne naissance à deux produits. L'un est le corps

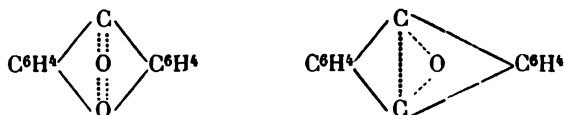


fusible à 229° . L'autre cristallisant dans l'alcool en aig. incol. f. à $40^\circ\text{-}41^\circ$ est la *p.-nitrobenzylacétone* $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$. Son *oxime* fond à 120° , sa *phénylhydrazone* est peu stable. — Le chlorure de benzyle o-nitré, condensé avec l'acétylacétone sodée, donne la *di-o-nitrobenzylacétylacétone* en cristaux prismatiques groupés en étoiles, f. à 123° , très peu sol. dans l'alcool et l'éther, peu sol. dans le chloroforme.

R. MARQUIS.

Sur la xanthone et le xanthidrol; R. FOSSE (*C. R.*, t. 143, p. 749; 12.11.1905). — La xanthone ne réagit ni avec l'hydroxyl-

amine, ni avec la phénylhydrazine. Les deux schémas suivants peuvent servir à exprimer cette inaptitude :



Le xanthidrol s'unit à froid à l'hydroxylamine et à la semicarbazide.

La *xanthylhydroxylamine* crist. dans le chloroforme en aig. qui fondent à 140° en perdant de l'eau et de l'azote et en se transformant en dixanthyle $(\text{CH} \langle \text{C}^6\text{H}_5 \text{C}^6\text{H}_5 \rangle \text{O})_2$ f. à 204°-205°. L'alcool chlorhydrique bouillant transforme la xanthylhydroxylamine en xanthane, avec formation d'aldéhyde éthylique et de chlorhydrate d'hydroxylamine.

La *xanthylsemicarbazide* f. à 170°; l'alcool chlorhydrique la dédouble en semicarbazide et xanthane, avec formation d'aldéhyde.

R. MARQUIS.

Sur la présence du formol (méthanal) dans certains aliments ; G. PERRIER (*C. R.*, t. 143, p. 600 ; 22.10.1906). — L'auteur signale la présence de l'aldéhyde formique dans un certain nombre de produits alimentaires fumés : jambons, lard, harengs saurs, etc. Les dosages indiquent une teneur de 0,3 à 2 milligr. pour 100 gr. de produit.

R. MARQUIS

Analyse du beurre de coco ; A. HALLER et YOUSSEFIAN (*C. R.*, t. 143, p. 803 ; 26.11.1906). — Le beurre de coco a été soumis à l'alcoolyse (Voir *Bulletin*, t. 1, p. 171) à l'aide des alcools méthylique ou éthylique absolus, additionnés d'ac. HCl ou d'ac. phénylsulfonique dans la proportion de 2 0/0. Les opérations ont été effectuées dans des bouteilles fermées, à la temp. du bain-marie ou à une temp. de 35° environ en agitant continuellement. D'autres fois, on a opéré en vase ouvert avec réfrigérant ascendant.

La méthanolyse (alcoolyse par l'alcool méthylique) a permis d'isoler, par distillation fractionnée, les caproate, caprylate, caprate, laurate, myristate, palmitate, stéarate et oléate de méthyle. On n'a pas trouvé trace de butyrate.

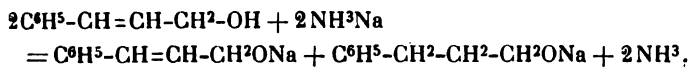
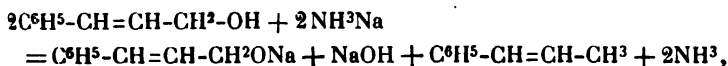
Ainsi donc, le beurre de coco renferme les glycérides des acides

gras saturés en C^6 , C^8 , C^{10} , C^{12} , C^{14} , C^{16} , C^{18} (ces deux derniers en faible quantité) et de l'acide oléique, glycérides parmi lesquels la laurine et la myristine dominent.

R. MARQUIS.

Transformation de l'alcool cinnamique en phénylpropylène et alcool phénylpropylique par les métaux-ammoniums ; E. CHABLAY (*C. R.*, t. 143, p. 829; 26.11.1906). — Le sodammonium réagit avec énergie sur l'alcool cinnamique dissous dans l'ammoniaque liquide en donnant un mélange d'alcool phénylpropylique et de phénylpropylène.

Les réactions sont les suivantes :



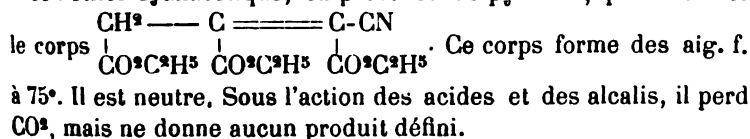
La formation d'alcool phénylpropylique est prépondérante.

R. MARQUIS.

Méthode de préparation des oxynitriles $ROCH^2CN$; D. GAUTHIER (*C. R.*, t. 143, p. 831; 26.11.1906). — Les alcoyl-oxynitriles sont obtenus en traitant les éthers oxydes chlorés $RO.CH^2Cl$ par le cyanure cuivreux sec. Le *nitrile méthylglycolique* $CH^3.O.CH^2.CN$ bout à 118-119° ; le *nitrile propylglycolique* bout à 147-148° ; le *nitrile isobutylglycolique* bout à 158-160° ; le *nitrile amylglycolique* bout à 183-184°. A partir de ces nitriles, l'auteur a pu obtenir les amides et les acides correspondants ainsi que les éthers de ces derniers.

R. MARQUIS

Condensation de l'éther oxalacétique avec l'éther cyanacétique en présence de pyridine, Ch. SCHMITT (*C. R.*, t. 143, p. 912; 3.12.1906). — L'éther oxalacétique se condense avec l'éther cyanacétique, en présence de pyridine, pour former



L'oxalacétate d'éthyle réagit sur le cyanacétate sodé pour former le corps

$$\begin{array}{c} \text{CN-CH} \text{ --- } \text{C} \equiv \text{CH} \\ | \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \quad \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \quad \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$$

déjà obtenu par G. Errera et F. Perciabosco, H. Rogerson et J.-F. Thorpe.

Ce corps est acide. Il perd sa fonction nitrile sous l'influence de l'ac. HCl et donne l'ac.aconitique. L'ac. SO^4H^2 , conc. et froid le transforme en éther dihydroxycinchoméronique. La potasse alcoolique conduit à l'ac. citrazinique ou 2.6-dihydroxypyridine-4-carbonique.

R. MARQUIS.

Sur la réduction de l'oxyde de chrome par le bore ; BINET du JASSONNEIX (*C. R.*, t. 143, p. 897 ; 3.12, 1906). — La réduction de l'oxyde de chrome par le bore au four électrique, dans des creusets de magnésie permet d'obtenir des fontes attaquables par les acides HF, HCl, SO^4H^2 , qui contiennent de 5 à 170/0 de bore combiné. Au dessus de cette teneur, le bore existe dans ces fontes à l'état de borure de carbone. Le borure CrB constitue la limite de saturation du chrome par le bore. Il ne se présente pas dans ces fontes sous une forme cristalline nette.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 FÉVRIER 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. ANDRÉ (Louis), pharmacien, rue Valentin-Haüy, 4.

Sont nommés membres non résidents :

M. MURAT (Marcel), licencié ès sciences, pharmacien de première classe, 49, rue Raymond, à Toulouse ;

M^{lle} FREYLON (Germaine), licenciée ès sciences physiques, 191, avenue Daumesnil, à Paris ;

M. POUILH (Jules), pharmacien, 12, rue Flatters, à Paris ;

M. VAN ENGELÉN, professeur à l'Université, directeur de l'Ecole de pharmacie, 167, rue Berckmans, à Bruxelles.

Est proposé pour être membre résident :

M. HILDT (Eugène), licencié ès sciences, préparateur à la Faculté de médecine, 39, rue de Sèvres, à Boulogne, présenté par MM. A. GAUTIER et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MATHER (Enoch), Ph. D., 80, Park Place East, Détroit, Michigan U. S. A., présenté par MM. LAVENIR et BÉHAL ;

M. QUILICHINI (Th.), pharmacien de première classe, ex-interne des hôpitaux, à Coldarello (Corse), présenté par MM. TASSILLY et BÉHAL ;

M. CAPELLE (Georges), assistant de l'Institut de chimie de Liège, 46, boulevard de la Constitution, à Liège ;

M. CIAMICIAN (Giacomo), professeur à l'Université, à Bologne (Italie), présenté par MM. BOUVEAULT et BÉHAL ;

M. MAIRE, docteur ès sciences physiques, chef de laboratoire aux usines de la Société électro-métallurgique du Sud-Est, à Venthon, par Abbeville (Savoie), présenté par MM. HALLER et BLAISE.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée ;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;

Le Bulletin de l'Union des associations des anciens élèves des écoles supérieures de commerce ;

Le Bulletin de l'Association des bibliothécaires français ;

In memoriam biseculare, C. A. Linnæi.

M. BARILLET a déposé un pli cacheté, à la date du 8 février.

M. BINET DU JASSONNEIX communique les résultats de ses recherches sur les combinaisons du bore avec le chrome et le molybdène.

M. FREUNDLER, à propos d'un récent travail de M. Wohl, rappelle ses recherches, entreprises depuis plus de deux ans, sur les dérivés dihalogénés de l'aldéhyde acétique. Il a obtenu, au cours de ces recherches, l'oxyde éthylique de l'alcool α -dichlorisopropylique $\text{CHCl}^2.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5).\text{CH}^3$; ce dernier, étant chauffé avec de l'oxyde de plomb et de l'eau, fournit, non pas de l'aldéhyde éthyl-lactique, mais du chlorure d'éthyle et de l'acide propionique.

M. Freundler se réserve de continuer ces recherches.

M. BOUVEAULT présente une note de M. Cuniasse sur la caractérisation de l'essence d'absinthe.

M. G. DARZENS communique un ensemble de recherches sur l'hydrogénation catalytique des éthers sels non saturés.

Les éthers sels des acides gras non saturés du type $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{O}^2$ s'hydrogènent régulièrement et facilement pour donner les éthers sels saturés correspondants.

Cette hydrogénation s'effectue quelle que soit la position de la double liaison ; c'est ainsi que le diméthylacrylate d'éthyle donne l'isovalérianate d'éthyle et que l'undécylénate d'éthyle donne l'éther undécylique.

On conçoit l'importance de cette méthode en remarquant que les acides éthyléniques sont plus faciles à préparer actuellement, grâce à la méthode de Reformatsky.

M. Darzens a modifié cette méthode en remplaçant le zinc par le magnésium amalgamé (1); on peut alors remplacer les éthers α -bromés par les éthers chlorés correspondants.

Les éthers des acides non saturés aromatiques s'hydrogènent également et il est à remarquer que, dans cette réaction, le noyau aromatique résiste à l'hydrogénation; c'est ainsi que le cinnamate de méthyle donne seulement le phénylpropionate de méthyle. Il en est tout autrement lorsque le noyau aromatique est déjà partiellement hydrogène.

L'acide tétrahydrobenzoïque donne l'acide hexahydrobenzoïque; l'acide cyclohexénacétique donne l'acide hexahydrophénylacétique.

M. R. Loquin expose comment il a réalisé le dédoublement en ses deux inverses optiques de l'un des deux acides α -amino-méthyléthylpropioniques racémiques, prévus par la théorie et dont M. Bouveault et lui ont récemment donné une méthode de préparation synthétique (*Ibid.*, 1906, t. 1, p. 965).

Ce dédoublement s'obtient par l'intermédiaire des sels de brucine du dérivé formylé correspondant, en suivant la marche indiquée par E. Fischer (*Berichte*, 1905, t. 38, p. 3997).

Le sel de la combinaison lévogyre se dépose le premier.

Les eaux-mères fournissent la combinaison dextrogyre.

Les dérivés formylés actifs fondent à 157° ; en solution alcoolique renfermant 10 0/0 environ de substance, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = -27^{\circ}76$ et $+28^{\circ}26$.

Les acides α -aminés correspondants fondent vers 185° en se décomposant; en solution aqueuse renfermant 3,10 0/0 environ de substance, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = -10^{\circ}55$ et $+11^{\circ}29$; en solution dans HCl à 20 0/0 de gaz renfermant environ 4,5 0/0 de substance, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = -40^{\circ}86$ et $+40^{\circ}61$.

Le dérivé benzoylé de l'acide aminé lévogyre fond à $117-118^{\circ}$; en solution dans NaOH 1/2 normale renfermant environ 7 0/0 de substance, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = -26^{\circ}03$.

Le dérivé benzène-sulfoné de l'ac. dextrogyre fond à 149° ; en

(1) Une modification du même genre au procédé primitif de M. Grignard a déjà été indiquée par M. Sommelet [*Ann. chim. Phys.*, (8^e s.) t. 9, p. 531; 1903].

solution dans NaOH normale renfermant 7,4 0/0 de substance, $(\alpha)_D^{20} = -11.63$. Le dérivé *benzène-sulfoné racémique* correspondant fond à 169°.

La comparaison de ces différents résultats avec ceux qu'a donnés M. Ehrlich, au sujet d'une nouvelle leucine extraite des résidus des mélasses de betteraves, permet de conclure à l'identité de l'acide α -amino-méthyl-éthylpropionique, préparé synthétiquement par MM. Bouveault et Locquin avec l'*isoleucine* de M. Ehrlich.

M. E. RENGADE expose à la *Société chimique* les résultats de ses recherches sur les protoxydes anhydres des métaux alcalins. Il a pu préparer ces corps à l'état de pureté parfaite et bien cristallisés, en combinant le métal correspondant avec une quantité insuffisante d'oxygène et distillant ensuite dans le vide absolu l'excès de métal alcalin.

Les composés Cs_2O , Rb_2O , K_2O , Na_2O ainsi obtenus se combinent à l'eau avec violence. Ils sont réduits par l'hydrogène au-dessous de 200°, avec formation d'un mélange équimoléculaire d'hydrate et d'hydrure. En élevant ensuite la température jusqu'à 300°, dans le vide, l'hydrure le dissocie avec dégagement d'hydrogène et volatilisation de métal. L'ammoniac liquéfié réagit également sur ces protoxydes. Il les décompose d'abord en métal et bioxyde, qui réagissent l'un sur l'autre en fixant une molécule d'ammoniac pour donner, finalement, un mélange d'amidure et d'hydrate.

L'auteur poursuit l'étude des propriétés de ces protoxydes.

BUDGET PRÉVISIONNEL DE 1907

Recettes ordinaires.

	fr.	c.
Revenu du capital.....	10 450	»
Cotisations.....	26 000	»
Abonnements.....	10 835	»
Vente des tables, volumes et conférences.....	750	»
Annonces.....	1 200	»
TOTAL des recettes ordinaires.....	49 235	»

Recettes extraordinaires.*Prix extraordinaires.*

	f.	c.
Prix du syndicat des Huiles essentielles (Fondation Pillet).....	500	»
Prix de la Pharmacie centrale de France (Fondation Buchet).....	500	»
Prix de la chambre syndicale de la Parfumerie française.....	250	»
Prix de la chambre syndicale des Produits pharmaceutiques.....	250	»
Prix de la chambre syndicale des Corps gras.....	250	»
Prix de la chambre syndicale des Graines et farines..	200	»
Prix du syndicat général des Cuirs et peaux de France.	100	»
TOTAL des prix extraordinaires.....	2 050	»

Souscriptions industrielles.

Montant des souscriptions antérieures ...	14 450	fr. c.
Somme consacrée en 1906 à la publication des extraits de journaux industriels ..	2 000	»
Reliquat des souscriptions antérieures ..	12 450	fr. c.

Souscriptions nouvelles.

M. Paul Mallet.....	200	»
Société des Huiles minérales de Colombes....	200	»
TOTAL des souscriptions industrielles.....	12 850	»
Prix extraordinaires.....	2 050	»
TOTAL des recettes extraordinaires.....	14 900	»

Dépenses ordinaires.

Rédaction du <i>Bulletin</i>	9 000	fr. c.
Impression du <i>Bulletin</i>	17 557	50
Conférences.....	1 000	»
Table annuelle.....	1 900	»
Table décennale (amortissement).....	300	»
Table décennale (réserve).....	1 000	»
Abonnements aux journaux.....	500	»
Bibliothèque et bibliothécaire.....	600	»
Port du <i>Bulletin</i> et convocations aux séances.....	2 800	»
Frais de recouvrement et de correspondance.....	1 200	»
Loyer de la salle des séances.....	600	»
Prix Nicolas Leblanc.....	250	»
Jetons aux rédacteurs du <i>Bulletin</i>	500	»
Jetons aux membres de la Société.....	1 200	»
Secrétaire.....	4 500	»
Agent.....	1 200	»
Gratifications et allocations diverses.....	170	»
20 feuilles supplémentaires du <i>Bulletin</i> (rédaction et impression).....	4 000	»
Solde pour dépenses et frais divers.....	957	50
TOTAL des dépenses ordinaires.....	49 235	»

Dépenses extraordinaires.

	fr.	c.
Total des prix extraordinaires.....	2 050	»
14 feuilles de chimie industrielle (rédaction).....	1 680	»
Id. (Composition et tirage).....	1 216	70
Id. (Table et port).....	1 103	30
Réserve des souscriptions industrielles pour publica- tions futures.....	8 850	»
TOTAL des dépenses extraordinaires.....	14 900	»

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 22 JUIN 1906.

Présidence de M. L. VIGNON.

MM. HUGOUNENQ et MOREL présentent les conclusions d'un travail sur les produits d'hydrolyse de l'ovalbumine par la baryte. Ces conclusions, ayant déjà été présentées à la séance de la Société chimique de Paris le 1^{er} juin 1906, ne seront pas reproduites ici.

MM. CL. GAUTIER et MOREL rapellent qu'ils ont attribué la réaction colorée du lait signalée par eux le 16 mars 1906 à une action de la caséine sur le lactose en présence de la soude. Ils ont obtenu des colorations rouges analogues, sinon identiques, en remplaçant la caséine par diverses albumines animales ou végétales, par des albumoses et des peptones, par des acides monoamidés (leucine, alanine, phénylalanine, glycocolle), par du thymol.

La présence du lactose ou d'un sucre de constitution analogue (maltose) est indispensable.

M. BELLIER présente les résultats d'une étude sur une réaction colorée de la magnésie qu'il a faite autrefois sur les indications de M. Guyot, chimiste chez M. de Rochefontaine, qui supposait en être l'auteur. Or, d'après une modification à cette réaction publiée par M. Grimbart dans le *Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} mars 1906, il résulte qu'elle est connue depuis très longtemps et a été publiée en 1878 par M. Schlagdenhaufen.

Ce dernier prépare le réactif en versant dans la soude à 20/0 de l'iode jusqu'à coloration jaune assez foncée et ajoute immédiatement de la solution magnésienne. Il obtient ainsi un précipité ou une coloration brun rouge. C'est là le mode de procéder qui avait été indiqué par M. Guyot.

M. Grimbart procède ainsi : à la solution magnésienne, il ajoute de l'iodure de potassium à 10 0/0, puis une solution d'un hypochlorite alcalin. Le résultat est le même que précédemment, mais la réaction est moins sensible, 1/2.000 seulement.

Le réactif de Schgladenhaufen n'est pas toujours fidèle et ne se conserve, dans tous les cas, pas au delà de quelques minutes. M. Bellier a rendu cette réaction plus régulière et constante en procédant comme il suit :

Dans la solution magnésienne bien neutre, on ajoute de l'iodure de potassium à 1 0/0 saturé d'iode et goutte à goutte en agitant de la soude très diluée. Si la liqueur contient plus de 2 à 3 décigrammes de magnésie par litre, il se forme un précipité brun rouge qui se dépose rapidement. Pour des quantités plus faibles de magnésie, la réaction n'est pas toujours bien nette, il faut alors opérer ainsi : dans un tube, on verse 10 centimètres cubes d'eau distillée, 1 centimètre cube de solution d'iodure et goutte à goutte, en agitant, de la soude très diluée jusqu'à ce que le liquide reste un peu jaune. On répète l'expérience sur 10 centimètres cubes de liqueur magnésienne, 1 centimètre cube d'iodure iodé et en ajoutant le même nombre de gouttes de soude que dans le tube précédent qui sert de témoin ; la différence est alors très nette et ne peut laisser aucun doute sur la présence de la magnésie. Le maximum de sensibilité paraît être 1/20.000 ou 0^{sr},05 de magnésie par litre.

Les acides libres, les alcalis, les sels ammoniacaux empêchent totalement la réaction ; la chaux et la magnésie la rendent seulement un peu moins sensible.

M. Bellier a dosé l'iode dans le précipité et a trouvé une proportion de métalloïde très variable 19,5 à 33.06 0/0, 46 à 60 0/0 de magnésie, le reste étant de l'eau. Cette quantité d'iode ne correspond à aucune combinaison définie ; elle est dans tous les cas infiniment plus faible que celle nécessaire pour former un hypoïdite de magnésie.

Le précipité examiné au microscope se présente sous forme de petites sphères brunes.

On peut obtenir encore ce précipité en faisant réagir à froid (pas à chaud), de l'iode pulvérisé sur de la magnésie hydratée (pas anhydre).

Ne serait-ce pas simplement de la magnésie teinte par l'iode ?

Cette réaction n'est pas applicable au dosage de la magnésie, elle donne toujours des résultats trop faibles.

SÉANCE DU 20 JUILLET 1906.

Présidence de M. L. VIGNON.

M. MOREL décrit une technique de dosage très précis des substances réductrices dans les liquides albumineux.

Il précipite les albumines et autres substances gênant la réaction par l'acide phosphotungstique à 1/50 en présence de 1 à 3 cmc. d'acide sulfurique N/10, ou par le nitrate mercurique (formule de Patein). Il élimine le déléquant; l'acide phosphotungstique par le carbonate de baryte, le nitrate mercurique par la soude et la poudre de zinc.

Il fait bouillir le liquide avec la liqueur d'Allihn dans un tube centrifugeur de 150 cmc. chauffé au bain de chlorure de calcium. Il maintient rigoureusement l'ébullition pendant 5 minutes. Il centrifuge pendant 10 minutes, décante immédiatement, puis lave Cu^2O à l'eau bouillante.

Il dose le cuivre dans Cu^2O en pesant le dépôt de cuivre formé par électrolyse sur une capsule de platine dans laquelle on a placé le produit de la dissolution de Cu^2O dans l'acide nitrique.

Il a, par de nombreuses séries de dosages effectuées sur des solutions de glucose bien purifié par 4 cristallisations, pu établir la table suivante, dans laquelle les chiffres représentent des milligrammes.

Poids de glucose.	Poids de cuivre.	Poids de glucose.	Poids de cuivre.
1	2,6	11	23,9
2	4,8	12	26,0
3	7,0	13	28,1
4	9,2	14	30,2
5	11,3	15	32,3
6	13,4	16	34,4
7	15,5	17	36,5
8	17,6	18	38,6
9	19,7	19	40,7
10	21,8	20	42,8

MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont recherché si la gélatine insolubilisée par la formaldéhyde est un composé défini ou bien si elle renferme, suivant les cas, des proportions variables de gélatine et de formol ou enfin si le formol modifie seulement la composition de la gélatine sans s'y fixer.

Pour déterminer si les gélatines ainsi insolubilisées sont des composés définis, on les lave à l'eau jusqu'à élimination de toute trace de formaldéhyde en excès, puis on en fait l'analyse.

La détermination de la composition centésimale ne pouvant fournir aucune indication précise sur la quantité de formaldéhyde fixée, MM. Lumière et Seyewetz ont cherché la possibilité de régénérer, à partir de la gélatine formolisée, la gélatine et le formol initial sans altérer ces substances.

Ils sont arrivés à ce résultat par macération à froid de la gélatine formolisée dans l'acide chlorhydrique à 15 p. 100 pendant douze à quinze heures. Pour suivre la marche de la décomposition et arrêter celle-ci dès qu'elle est complète, ils opèrent sur un témoin de gélatine formolisée qui est traité comme dans l'analyse et dont ils prélèvent de temps en temps des essais. Lorsque l'essai prélevé débarrassé de sa formaldéhyde par lavage complet est devenu normalement soluble dans l'eau chaude, on arrête la décomposition. On lave alors dans l'eau chaude (60°) la gélatine régénérée jusqu'à élimination de toute trace de formaldéhyde, puis on réunit les eaux de lavage et on y dose la formaldéhyde.

MM. Lumière et Seyewetz ont utilisé pour doser ces petites quantités de formaldéhyde, le procédé basé sur la quantité de soude titrée nécessaire pour faire virer au rouge la solution additionnée d'un excès de sulfite de sodium et d'une goutte de phénolphtaléine (Seyewetz et Gibellod *Bulletin de la Société chimique*), après avoir vérifié sur des solutions de composition connue et comparable à celle des solutions à analyser l'exactitude de la méthode.

Ils ont déterminé la quantité maxima de formaldéhyde que peut fixer la gélatine dans les conditions suivantes :

1° Insolubilisation de la gélatine sèche par une solution de formaldéhyde, d'une part, et par la formaldéhyde gazeuse, d'autre part ;

2° Insolubilisation de la gélatine en solution par une solution de formaldéhyde.

Dans la première série d'essais, ils ont étudié l'influence de la durée du contact, de la concentration et de la température de la solution de formaldéhyde. Ils n'ont pas pu caractériser la présence du groupement CHO dans la gélatine formolisée et ont enfin re-

cherché si les propriétés de cette substance correspondent à celles d'une combinaison ou d'un composé d'addition. Voici quelques-unes des conclusions tirées de ces essais :

1° La gélatine plongée dans des solutions de formaldéhyde fixe suivant les conditions de l'opération des quantités variables de formaldéhyde, mais la quantité maxima fixée est toujours comprise entre 4 grammes et 4^{sr},8 pour 100 grammes de gélatine sèche, ce qui permet de considérer la gélatine formolisée comme un composé défini ;

2° Les propriétés et surtout l'instabilité de la gélatine formolisée lorsqu'on la soumet soit à l'action prolongée de l'eau chaude, soit à celle de la chaleur sèche, permet de supposer que cette substance est plutôt un composé d'addition qu'une véritable combinaison.

M. BELLIER présente un échantillon de cire d'abeilles de l'Annam. Cette cire, qui se présente sous forme de pains prismatiques ayant $16 \times 9 \times 3,6$ cent. est d'un gris sale jaunâtre, peu homogène, opaque, avec quelques larmes translucides disséminées dans la masse ; elle semble avoir été pétrie dans la main dans un état pâteux.

Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

Eau.....	5.02 %
Cendres.....	0.08
Cire.....	94.90

Constantes de la cire séchée et filtrée.

Densité.....	0,961 à 21°
Point de fusion.....	61
Indice d'acidité en KOH.....	7 ^{mgr} ,6 par gr.
— d'éthérification en KOH.....	86,6 —
— de saponification en KOH.....	94,2 —
— d'iode.....	6
Hydrogène dégagé par la potasse à 250°.....	60 ^{cc} ,3 par gr.
Hydrocarbures.....	10.5 %

Cette cire diffère des cires européennes par plusieurs constantes et pourraient être considérée comme falsifiée, elle présente au contraire des constantes très voisines des cires d'abeilles de l'Inde (apis dorsata et apis indica).

SÉANCE DU 23 NOVEMBRE 1906.

Présidence de M. VIGNON.

M. BARBIER a découvert une relation entre les tensions des vapeurs saturantes et la température absolue, pour les corps qui suivent la loi de Trouton.

En combinant une forme simplifiée, donnée par Van-t'Hoff, d l'équation de Clapeyron, avec la loi de Trouton, l'auteur obtient la relation :

$$p = 760 \left(\frac{T}{T_1} \right)^{\frac{C}{T_1}}$$

où p est la tension, en millimètres de mercure, T la température absolue, T_1 la température absolue d'ébullition, et C constante de Trouton sensiblement égale à 20,8.

On peut chercher à vérifier cette formule au moyen des tables de Zeuner, qui donnent, pour différents corps, les tensions calculées par interpolation d'après les données expérimentales de Regnault. Voici deux exemples de ces vérifications :

I. — *Sulfure de carbone CS₂.*

$$T_1 = 273 + 46 = 319 \qquad p = 760 \left(\frac{T}{319} \right)^{10,4}$$

Température centigr.	Température absolue.	p Calculé par la formule.	Tables de Zeuner.
30	303	449	435
40	313	625	618
50	323	863	857
60	333	1178	1165

II. — *Tétrachlorure de carbone CCl₄.*

$$T_1 = 273 + 77 = 350 \qquad p = 760 \left(\frac{T}{350} \right)^{10,4}$$

Température centigr.	Température absolue.	p Calculé par la formule.	Tables de Zeuner.
50	323	335	344
70	343	618	621
80	353	829	843
100	373	1155	1467

On peut voir que les écarts entre les valeurs ainsi calculées et celles des tables de Zeuner sont du même ordre que ceux qui

existent entre les valeurs obtenues expérimentalement par des auteurs différents, à condition cependant que l'on reste dans les intervalles de température où la formule s'applique, c'est-à-dire aux environs du point d'ébullition.

Les écarts semblent être relativement peu importants pour des températures très supérieures au point d'ébullition, tandis qu'ils deviennent énormes pour les basses températures.

M. GRIGNARD expose un nouveau procédé de préparation de l'aldol et de l'aldéhyde crotonique qu'il a étudié en collaboration avec M. J. REIF. Pour éviter la polymérisation intense qui se produit dans les procédés actuellement employés (Newbury, Orndorff, Seyewetz et Bardin), on opère la condensation dans l'éther en poids égal à celui de l'éthanal. L'agent de condensation est une solution de sulfite de soude à 15 p. 100; 70 à 80 centimètres cubes suffisent pour 200 grammes d'aldéhyde.

L'introduction de sulfite se fait en cinq ou six fois en se maintenant entre 5 et 8° et en agitant vigoureusement; on laisse ensuite la température s'élever jusque vers 30°; la condensation dure vingt à vingt-cinq minutes. Dans ces conditions, on n'obtient absolument que de l'aldol sans trace de polymères et le rendement est d'à peu près 50 0/0. La décomposition s'effectue à la manière habituelle.

Le déficit, dans cette préparation, provient de la volatilité de l'aldéhyde, mais on peut espérer le réduire en adaptant au ballon dans lequel on opère un réfrigérant puissant.

M. MOREL expose sa méthode de dosage du fer dans les tissus des organismes.

Il a vérifié que le seul procédé parfait de destruction de la matière organique est celui de M. Moreau (*Thèse Fac. Méd. de Lyon*), fusion avec $\text{NO}^3\text{K} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2$ et CO^3K^2 .

Il a appliqué à la détermination du poids du fer la méthode de Jolles qui précipite le fer à l'état de β nitrosonaphtolate de fer puis calcine ce sel et pèse Fe^2O^3 .

M. Morel a ainsi pu établir une technique permettant de doser le fer dans 1 cmc. de sang, avec une approximation suffisante.

MM. SEYEWETZ et BLOCH ont préparé des sulfamates aromatiques et des amines sulfoniques en utilisant l'action réductrice de l'hydrosulfite de soude anhydre (B. A. S. F.) en présence de phosphate de soude tribasique, comme stabilisateur, sur les dérivés mononitrés. Le mode opératoire diffère peu de celui qu'ils ont déjà in-

diqué pour la préparation du phénylsulfamate de sodium à partir du nitrobenzène.

On ajoute le dérivé nitré (1/2 molécule) à du phosphate de soude (75 gr.) dissous dans environ 300 cc. d'eau à 70° environ. On additionne alors le mélange d'hydrosulfite de soude en poudre (360 gr.) et après agitation on ajoute environ 700 cc. d'eau à 70°.

La température et la durée de la réaction varient suivant le dérivé nitré. La température doit toujours être assez élevée pour amener la fusion de ce dérivé nitré. Les sulfamates formés cristallisent en majeure partie au sein de la solution, soit directement, soit après refroidissement dans un mélange réfrigérant. On les purifie en les lavant d'abord à l'éther, pour éliminer le dérivé nitré non transformé, puis en les recristallisant dans l'alcool absolu.

MM. Seyewetz et Bloch ont pu préparer ainsi à l'état pur avec de bons rendements les sulfamates de sodium correspondant aux dérivés mononitrés suivants :

Ortho, Meta, Para : nitrotoluène.

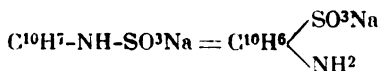
Métanitroxylène.

P. Chloronitrobenzène.

Ces sulfanates ont été caractérisés par leurs propriétés ainsi que par leur teneur en soufre.

Avec l' α nitronaphtalène, ils n'ont pu obtenir que de très petites quantités de dérivés sulfaminés, mais ils ont pu isoler en évaporant la solution aqueuse et en fractionnant les cristaux qui se déposent dans cette évaporation (pour séparer le sulfite de soude) de notables quantités de naphthionate de sodium qu'ils ont facilement caractérisé. Dans le magma cristallin insoluble qui surnage la solution aqueuse, ils ont isolé une portion assez importante d' α -naphtylamine qui se trouve mélangée à de l' α -nitronaphtalène non attaqué.

MM. Seyewetz et Bloch admettent que dans cette opération le naphthionate de soude s'est formé par suite de la transposition moléculaire du naphtylsulfamate



On peut, en effet, obtenir facilement une transposition analogue avec le phénylsulfamate de sodium en sulfanilate correspondant. Cette transposition se produit quand on chauffe vers 170-180° le phénylsulfamate de soude pur et sec.

Ils ont constaté que du phénylsulfamate de sodium purifié depuis plusieurs mois, ne pouvait plus subir la transposition moléculaire. L'analyse de ce composé a montré qu'il renfermait des sulfures et des hyposulfites; en outre son odeur rappelle celle du mercaptan. Ils recherchent actuellement les conditions dans lesquelles a eu lieu cette décomposition.

Les auteurs étudient la formation des sulfamates à partir des dérivés di et polynitrés et communiqueront prochainement les résultats de cette étude.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 14 DÉCEMBRE 1906.

Présidence : M. VILLE, *vice-président*

M. FONZES-DIACON présente un appareil à trois tubulures servant à la préparation de l'hydrogène sulfuré à l'aide du sulfure d'aluminium.

M. E. BAUD a constaté que l'acroléine se condensait très facilement avec la rosaniline et la fuchsine, par simple mélange, sans aucun agent de condensation.

La rosaniline en suspension dans l'eau, se dissout, en donnant une belle matière bleu violacé.

Si, au lieu de rosaniline, on emploie la fuchsine dissoute dans l'eau, l'addition d'acroléine produit un précipité violet.

Par conséquent, le produit de condensation à l'état de base libre est soluble, tandis qu'à l'état de monochlorhydrate, il est insoluble. Mais la base libre, elle-même, par évaporation à sec, devient insoluble dans l'eau.

Le produit de condensation semble donc posséder, comme l'acroléine elle-même, la faculté de se polymériser.

La solution aqueuse de la base teint en violet le coton non mordancé; la teinture résiste bien au lavage, mais non à la lumière. La base se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant un tri-chlorhydrate.

Cette solution additionnée de chlorure de platine, donne un précipité vert foncé de chloroplatinate.

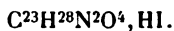
C'est un composé du même genre qu'on obtient par l'action de l'acroléine sur le réactif de Meyer. Il se produit une coloration violette qui devient bleue à la longue, et qui ne peut être confondue avec la coloration rose violacée fournie par l'aldéhyde acétique et l'aldéhyde formique.

On peut ainsi constater, parfois, la présence de l'acroléine dans les eaux-de-vie et trois-six ; acroléine qui provient d'une décomposition de la glycérine en présence des parois surchauffées de la chaudière distillatoire.

On peut appliquer la même réaction à la recherche de petites quantités de glycérine après avoir transformé partiellement celle-ci en acroléine par pyrogénéation.

M. ASTRUC présente quelques sels halogénés de l'éthylcarbonate de quinine, appelé encore cinquinine :

En mélangeant une solution aqueuse d'iodure de sodium avec une solution aqueuse d'euquinine, obtenue grâce à l'addition d'un peu d'acide lactique, acétique ou citrique, il a obtenu un *iodhydrate d'euquinine* de formule brute :



C'est un sel blanc, se présentant en petites masses à cristaux convergents, fins et délicats. Ces cristaux s'altèrent après quelques jours d'exposition à l'air (surtout s'ils sont humides), avec mise en liberté d'iode ; ils prennent alors une teinte jaunâtre.

L'iodhydrate d'enquinine est peu soluble dans l'eau à la température ordinaire (1/500 environ). La solution aqueuse peut être évaluée quantitativement au moyen d'une solution alcaline titrée, en tenant compte de ce qu'à une molécule de base (potasse ou soude) correspond une molécule de sel, en présence de phtaléine du phénol, vis-à-vis de ce colorant l'enquinine se comporte, en effet, comme un corps neutre.

L'auteur a en outre, par un procédé analogue au précédent préparé le *bromhydrate d'enquinine*, de formule :



Ce sel est également blanc et cristallise encore en aiguilles convergentes, moins fragiles que celles de l'iodhydrate.

L'étude de ces sels est poursuivie.

M. GIRAN présente un cryoscope de précision, perfectionnement de celui de M. le docteur Baltazard, dans lequel le refroidissement est produit par l'évaporation du chlorure de méthyle. Cette évapo-

ration est réglée par un robinet pointeau construit avec soin et portant un index qui se meut sur un cadran divisé en degrés. Le cryoscope, dont la capacité est de 2 lit., 70, est entièrement plongé dans de la sciure de bois et sa face supérieure est recouverte d'un feutre épais. Dans ces conditions, il est possible, en réglant avec soin l'ouverture du pointeau d'évaporation, d'obtenir, dans l'éprouvette cryoscopique, une température très constante pendant un temps assez long.

Voici quelques résultats (θ désigne la température dans l'éprouvette cryoscopique et τ le temps à partir du moment où cette température devient constante) :

τ .	θ .	τ .	θ .	τ .	θ .	τ .	θ .	τ .	θ .
0	-0° 87	0	-1° 24	0	+9° 01	0	+1° 03	0	-5° 05
30 m.	-0,87	30 m.	-1,25	15 m.	+9,01	30 m.	+1,025	30 m.	-5,04
1 h.	-0,86	1 h.	-1,26	30 m.	+9,01	1 h.	+1,03	1 h.	-5,03
		1 h. 30 m.	-1,265	45 m.	+9,01	1 h. 15 m.	+1,03	1 h. 30 m.	-5,02
		2 h.	-1,27	1 h.	+9,01	1 h. 45 m.	+1,03		
		2 h. 30 m.	-1,27	1 h. 15 m.	+9,01				
		3 h.	-1,26	1 h. 45 m.	+9,01				
		3 h. 30 m.	-1,26	2 h.	+9,01				
		4 h.	-1,27						

Une détermination cryoscopique ordinaire, ayant, par exemple, pour but la mesure d'un poids moléculaire, n'exige que 20 à 25 minutes.

Cet appareil consomme, en moyenne, un centime de chlorure de méthyle par minute.

Après ces diverses communications, il est procédé au renouvellement du bureau. Celui-ci est constitué, pour l'année 1907, de la façon suivante :

Président : M. ROOS.

Vice-présidents : MM. LAGATU et VILLE.

Secrétaire : M. ASTRUC.

Secrétaire-adjoint : M. BAUD.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 27. — Transformation rapide, à froid, du soufre en acide sulfurique. Application du dosage; par M. BERGER.

Les procédés d'attaque du soufre, par voie humide, actuellement suivis : eau de brome, acide chlorhydrique et chlorate de potasse, etc., sont longs et pénibles. Ils exigent que le soufre soit finement pulvérisé et il faut chauffer; si l'on chauffe un peu trop, le soufre fond et se réunit en globules pratiquement inattaquables. Le procédé qui, relativement, marche le mieux est l'attaque par l'eau de brome avec un excès de brome. Il présente l'inconvénient que le brome pur du commerce même lorsqu'il n'est pas conservé sous l'acide sulfurique en renferme très fréquemment des quantités sensibles.

Je suis arrivé à dissoudre le soufre, à froid, en quelques minutes, par l'action de l'acide nitrique fumant additionné d'un peu de bromure de potassium pur. Le soufre n'a pas besoin d'être finement pulvérisé, un concassage suffit; le soufre en petits cristaux, résultant d'un épuisement au sulfure de carbone suivi d'évaporation, s'attaque également bien.

Le brome du bromure de potassium, mis en liberté par l'acide nitrique, s'empare de toutes les parcelles de soufre et le bromure de soufre formé est lui-même détruit immédiatement par l'excès d'acide. Il se forme de l'acide sulfurique et, probablement aussi, une petite quantité d'un acide suroxygéné du soufre, peut-être l'acide monopersulfurique. J'ai en effet observé que si l'on étend d'eau la liqueur d'attaque, qu'on précipite à l'ébullition, par l'azotate de baryte et qu'on filtre, le liquide filtré, d'abord parfaitement limpide, se trouble lentement, surtout lorsqu'on le chauffe. Je pense qu'une partie du soufre a été suroxydée et que l'acide suroxygéné produit se détruit lentement en précipitant du sulfate de baryte. La liqueur d'attaque neutralisée ne donne pas la réaction de l'acide persulfurique précipité brun avec la solution d'aniline à 2 0/0. Il se produit simplement, à chaud, une coloration jaune. Il est d'ailleurs probable que s'il y avait eu production d'acide persulfurique il aurait été hydrolysé par l'acide nitrique fumant et transformé en acide monopersulfurique.

Quoiqu'il en soit, en éliminant l'acide nitrique et en effectuant le dosage à chaud, en liqueur très légèrement chlorhydrique, tout le soufre attaqué peut être pesé exactement à l'état de sulfate de baryte.

Pratique du dosage. — On pèse, dans une petite capsule, un échantillon de matière à doser contenant de 1 à 2 décigr. de soufre. On le recouvre de dix 10 cc. d'acide nitrique fumant et on y projette environ 1/2 gr. à 1 gr. de bromure de potassium. Le soufre se dissout, sauf quelquefois de très petites parcelles flottant à la surface du liquide. On évapore alors, au bain-marie, à siccité; pendant cette évaporation les petites parcelles précédentes se dissolvent. On reprend, deux ou trois fois, par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en évaporant chaque fois, au bain-marie, pour chasser tout l'acide nitrique. On reprend alors par l'eau et on précipite à la manière ordinaire, dans un verre de bohème, par un léger excès de chlorure de baryum dilué et chaud. Il est nécessaire, avant de filtrer, de laisser bouillir, jusqu'à ce que le liquide surnageant soit complètement limpide, ce qui demande quelquefois plus d'une heure.

Voici les résultats obtenus en appliquant ce procédé à du soufre en canons pilé, et conservé sous un dessiccateur.

	Pesée.	SO ⁴ Ba.	S O/O.
I.....	0,1129	0,8035	97.73
II.....	0,1892	1,3078	98.03
III.....	0,1322	0,9424	97.89

Quant aux réactifs à employer, acide nitrique et bromure de potassium, on les a facilement exemptés d'acide sulfurique. S'ils ne l'étaient pas, un dosage à blanc sur les quantités mises en jeu pour une opération donnerait la quantité de sulfate de baryte à retrancher.

Conclusions. — Le procédé indiqué constitue un mode de dosage rapide du soufre métalloïdique. Il peut s'appliquer notamment au cas si fréquent où, dans le dosage des sulfures naturels, l'attaque par l'acide nitrique laisse un résidu de soufre. Il convient aussi lorsque les matières où on veut doser le soufre contiennent d'autres substances que lui solubles dans le sulfure de carbone; c'est, par exemple, le cas des masses de Laming épuisées où le soufre extrait par le sulfure de carbone est souillé de matières goudronneuses.

(Laboratoire de l'Ecole Polytechnique).

N° 28. — Sur quelques procédés de dosage des nitriles et des carbylamines ; par M. H. GUILLEMARD.

On sait, depuis les recherches de M. Arm. Gautier, que, tandis que certains cyanures tels que le cyanure de potassium donnent naissance, sous l'action des agents d'alcoylation, à des nitriles, d'autres, tels que le cyanure d'argent, fournissent dans les mêmes circonstances des carbylamines; comme si ces deux cyanures pour tant dérivés du même acide cyanhydrique répondaient respectivement aux deux formules MCN et MNC. Ce phénomène est d'ailleurs plus complexe encore; M. Gautier a fait voir en effet que certains cyanures, tels que le cyanure de potassium, donnent naissance à un mélange des deux isomères; il semble donc que certaines molécules de ce cyanure répondent au type MCN et d'autres moins nombreuses au type MNC. En étudiant cette réaction de plus près, j'ai vu que les proportions de nitrile et de carbylamine formées dépendent de la température à laquelle s'effectue la réaction, comme si la constitution des cyanures était apte à se modifier sous l'influence de la chaleur. Bien plus la nature de l'isomère formé semble dépendre de l'agent d'alcoylation employé; je puis à cet égard citer les faits suivants, sur lesquels j'aurai d'ailleurs l'occasion de m'étendre plus longuement : le mélange de cyanure de potassium et d'iodure d'éthyle donne naissance uniquement à du propionitrile sans qu'on perçoive à aucun moment de la réaction la moindre odeur de carbylamine; par contre le mélange du même cyanure avec le sulfovinat de baryum dégage en même temps que du nitrile une forte proportion d'isonitrile; l'iodure d'éthyle réagissant sur le cyanure d'argent donne naissance uniquement à de l'éthylcarbylamine tandis que le sulfovinat de baryum dégage un liquide qui ne contient pas trace de carbylamine.

J'ai pensé qu'une étude quantitative précise de ces différentes réactions apporterait sinon des résultats définitifs, au moins des données intéressantes, à cette question si controversée de la constitution des cyanures (1). Il a fallu tout d'abord instituer un ensemble de méthodes analytiques permettant de doser les nitriles et les carbylamines soit isolément, soit dans leur mélange, soit enfin dans le produit complexe de l'action d'un iodure alcoolique sur un cyanure. Ce sont ces méthodes dont je vais faire d'abord l'exposé.

(1) Voir Nef, *Liebigs Ann.*, t. 270, p. 280 et 287.

Méthodes de dosage des nitriles et des carbylamines.

I. *Dosage des carbylamines.* — Plusieurs réactions se prêtent bien à ce dosage :

a) M. Gautier a fait voir que, en présence de l'eau, les carbylamines sont immédiatement décomposées par les acides minéraux; il se forme les formiates des amines primaires correspondantes, avec, comme terme intermédiaire, des formiamides substituées. Il semble donc qu'il suffise de distiller en présence de KOH pour recueillir et doser l'amine; mais en réalité on ne recueille jamais ainsi la quantité d'amine correspondante à celle de carbylamine employée, ce qui tient précisément à la formation de formiamide qui ne se décompose que lentement en présence de potasse. On obtient au contraire d'excellents résultats, en transformant en ammoniac tout l'azote de la carbylamine par ébullition prolongée en présence d'acide sulfurique concentré et titrant l'ammoniac formée. De nombreuses expériences de contrôle ont montré que l'erreur est toujours inférieure à 1 0/0;

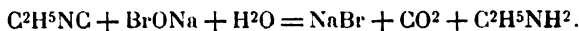
b) J'ai fait voir (1) que les carbylamines sont décomposées à froid par le brome en présence de l'eau et que dans cette réaction tout le carbone bivalent passe à l'état de CO^2 ; le dosage des carbylamines est ainsi ramené à un dosage de CO^2 . Mais la lenteur de la réaction à froid et les inconvénients qui résultent de l'emploi du brome m'ont conduit à remplacer le brome par les hypobromites. Quand on mélange à de l'éthylcarbylamine une solution alcaline d'hypobromite de soude (2), celle-ci se décolore immédiatement et le liquide s'échauffe fortement. Le même phénomène se reproduit à chaque addition d'hypobromite jusqu'à disparition de toute odeur de carbylamine. Si on continue à ajouter de la solution d'hypobromite, la liqueur se décolore lentement à froid, plus rapidement à chaud en dégageant de nombreuses bulles de gaz et de l'éthylamine. Lorsque la réaction est terminée; si on additionne le liquide d'un excès d'acide chlorhydrique, il se dégage une grande quantité de CO^2 qui avait été retenu sous forme de carbonate alcalin; quant au gaz dégagé pendant la réaction, c'est de

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. 34, p. 357

(2) J'emploie la solution suivante :

Brome	5 cc.;
Lessive de soude (exempt de carbonate)	50;
Eau	100

l'azote provenant de l'action de l'hyphobromite sur l'éthylamine formée. On a :



Cette réaction est rapide, quantitative et ramène le dosage des carbylamines à un dosage de CO^2 que je dose à l'état de carbonate de baryum. Les expériences de contrôle ont fait voir que les résultats sont toujours un peu trop élevés, mais l'erreur n'a jamais dépassé 0,7 0/0 avec des quantités de carbylamine variant de 0^{gr},1295 à 0^{gr},6350;

c) On peut enfin avoir recours pour doser les carbylamines à l'action de l'acide oxalique. M. Gautier a montré que les carbylamines, en réagissant sur les acides organiques, les deshydratent et mettent l'anhydride en liberté. Si on s'adresse à un acide, tel que HCO^2H ou $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$ dont l'anhydride n'est pas stable, il y a dégagement gazeux. Hofmann avait constaté ce fait à l'aide de la phénylcarbylamine; il en va de même avec les carbylamines acycliques. J'ai vu, en effet, que si on verse un peu d'éthylcarbylamine sur des cristaux d'acide oxalique on provoque un dégagement gazeux analogue à celui qu'on produit en versant un acide sur un carbonate. J'ai trouvé, chose inattendue, que cette déshydratation de l'acide oxalique se produit même au sein de l'eau. En effet si on ajoute de l'éthylcarbylamine à une solution d'acide oxalique, il y a immédiatement dégagement d'un gaz qui est formé de volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Il suit de là que l'anhydride oxalique n'est même pas stable en présence de l'eau.

Il semblerait qu'une molécule de carbylamine dût réagir sur une molécule d'acide. En réalité la réaction est plus complexe et l'expérience montre que 4 molécules d'éthylcarbylamine décomposent seulement 3 molécules d'acide. Il se forme vraisemblablement un composé $(\text{RNC})^4(\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2)^3$ instable et que l'eau décompose. Ce corps serait à rapprocher du chlorhydrate $(\text{RNC})^4\text{HCl}^3$ décrit par M. Gautier. Au point de vue pratique, cette réaction ramène également le dosage des carbylamines à un dosage de CO^2 .

II. *Dosage des nitriles.* — Ce dosage se ramène à un dosage d'ammoniaque après hydrolyse complète en présence d'un acide. En pratique, ce dédoublement m'a présenté quelques difficultés. Si on porte à l'ébullition, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, un poids connu de propionitrile en présence d'un excès d'acide sulfurique dilué, on observe que le dédoublement est très lent, irrégulier et jamais intégral. Cela tient évidemment à ce que

le nitrile, plus volatil que la solution acide, ne reste pas en contact avec cette solution, l'ébullition ayant pour effet de le maintenir presque constamment dans le réfrigérant; d'ailleurs le réfrigérant fractionne les vapeurs qu'il condense; celles du nitrile vont mouiller le tube à un niveau qui n'atteint pas l'eau; d'où une perte appréciable quand on opère sur de faibles quantités de matière; quoiqu'il en soit, l'expérience montre qu'il faut renoncer à pratiquer ainsi l'hydrolyse totale des nitriles en vue de l'analyse, au moins pour ce qui concerne ceux dont le point d'ébullition est inférieur à 100°.

Il en va tout autrement si on opère en tube scellé; le dédoublement est rapide et intégral; il suffit de chauffer le nitrile à 150°, pendant 3 heures, en présence d'acide sulfurique à 500/0.

III. Dosage des nitriles et des carbylamines dans leur mélange.

— Ce dosage repose sur ce fait que les nitriles, ne sont attaqués à froid ni par les acides minéraux dilués, ni par le brome ou les hypobromites, ni par l'acide oxalique. Si, en particulier, on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique dilué à un mélange de propionitrile et d'éthylcarbylamine et qu'on distille après disparition de toute odeur de carbylamine, le nitrile passe seul à la distillation et il passe intégralement; les nitriles plus volatils que l'eau peuvent en effet être distillés en présence des acides étendus sans décomposition notable; ainsi se trouve réalisée la séparation des deux isomères dont il est aisé de doser l'azote, comme il a été indiqué précédemment.

IV. Dosage des nitriles et des carbylamines dans le mélange qui résulte de l'action de l'iodure d'éthyle sur un cyanure.

— Quand on a fait agir de l'iodure d'éthyle sur un cyanure, la carbylamine formée se combine en général au cyanure en excès et le nitrile reste libre. Pour séparer la carbylamine, il faut, comme l'a fait voir M. Gantier, distiller le produit de la réaction en présence d'une solution saturée de cyanure de potassium. On recueille ainsi un liquide contenant le nitrile, la carbylamine, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et l'excès d'iodure d'éthyle. Dans ce mélange la présence d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque rend inapplicable la technique précédente; il faut soit éliminer ces corps, soit en tenir compte. Si on effectue la distillation après avoir alcalinisé par la potasse, la quantité d'acide cyanhydrique qui distille est très faible et ni le nitrile, ni la carbylamine ne sont sensiblement attaqués; une seconde distillation en présence de potasse élimine complètement l'acide cyanhydrique.

Quant à l'ammoniaque, on peut en faire volumétriquement le dosage en présence de carbylamine; si, en effet, on mesure deux volumes égaux d'une même solution ammoniacale et qu'on les titre à l'aide d'acide sulfurique normal après avoir additionné l'une des portions d'une quantité quelconque de carbylamine, on trouve des résultats identiques; ce fait s'explique d'ailleurs aisément: les carbylamines sont en effet des corps neutres au tournesol et leurs produits de décomposition par les acides, formiamides substituées et formiates d'amines sont également neutres. Pour doser commodément l'ammoniaque, il suffit d'ajouter à la liqueur un volume connu d'acide sulfurique normal; au bout de quelques instants toute odeur a disparu et il ne reste plus qu'à titrer, à l'aide de soude normale, l'acide non saturé. On termine le dosage comme précédemment en ayant soin de retrancher de l'azote trouvé pour la carbylamine, l'azote ammoniacal.

J'ai soumis cette technique à un grand nombre d'essais en variant les conditions de l'expérience; voici quelques-uns des résultats obtenus:

	1 ^{re} expérience.		2 ^e expérience.	
	À doser.	Trouvé.	À doser.	Trouvé.
Carbylamine	0,6690	0,6600	0,4392	0,4360
Nitrile.....	0,6940	0,6847	0,8930	0,8890
C ² H ⁵ I.....	1,3250	"	2,6320	"
Ammoniaque.....	4 gouttes	"	10 gouttes	"
Eau	20 cc.	"	20 cc.	"

L'erreur s'est toujours montrée inférieure à 2 0/0; c'est une approximation très suffisante pour l'étude que je me proposais de faire et dont je donnerai prochainement les résultats.

N° 29.—Recherches sur les dérivés halogénés de l'aldéhyde acétique. Sur le chloral butyrique; par M. P. FREUNDLER.

J'ai montré, dans un précédent mémoire (1), que la bromuration et la chloruration de la paraldéhyde ne constituaient pas des réactions parallèles. Après avoir contrôlé les résultats obtenus, tant par MM. Pinner et Kraemer (2) que par MM. Lieben (3) et Natterer (4), j'ai complété l'étude du *chloral butyrique*, qui cons-

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 63.

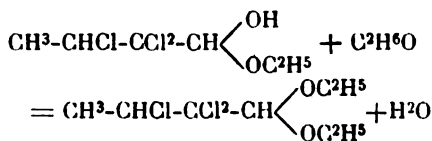
(2) *Ann. chem.*, t. 179, p. 31.

(3) *Mon. f. chem.*, t. 4, p. 533.

(4) *Mon. f. chem.*, t. 4, p. 540.

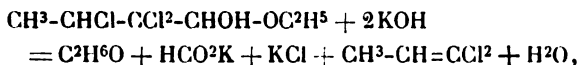
titue le produit principal de la réaction précédente. Je me proposais surtout de chercher de nouveaux faits pour vérifier la formule $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CHO}$, qui a été assignée à ce composé. Dans ce but, j'ai étudié l'action sur ce chloral d'un certain nombre de réactifs, et, bien que ces recherches ne m'aient pas fourni de démonstration absolue, cependant, tous les faits nouveaux que j'ai observés sont en parfait accord avec la constitution ci-dessus.

J'ai étudié en particulier l'*acétal du chloral butyrique*, qui se forme avec un rendement d'environ 50 0/0 lorsqu'on traite l'alcoolate correspondant par l'alcool et le gaz chlorhydrique sec :

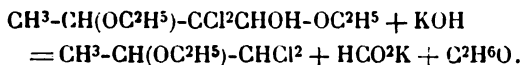


Le chloral butyrique (comme d'ailleurs beaucoup d'autres aldéhydes polyhalogénées) se comporte en cela comme un acide bibasique ; il s'unit, en effet, directement à 1 mol. d'alcool pour donner naissance à un alcoolate ou héli-acétal, analogue par sa formation et ses propriétés aux éthers acides oxalique ou tartrique. Cet héli-acétal est ensuite transformé en acétal complet par un traitement plus énergique, de même que les éthers acides sont transformés en éthers neutres.

Une autre partie de l'alcoolate échange son atome de chlore mobile (β) contre un groupement $\text{C}^2\text{H}_5\text{O}$, tandis que le reste n'est pas altéré ; lorsqu'on traite ensuite le produit de la réaction par la potasse diluée, l'excès d'alcoolate se décompose en *dichloropropylène* (2), suivant l'équation :

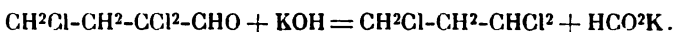
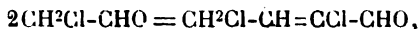


tandis que le dérivé β -éthoxylé donne lui-même naissance au *dichloro-1.2-éthoxy-2-propène* :



L'acétal trichlorobutyrique et tous les produits qui en dérivent, fournissent à l'analyse des chiffres de chlore légèrement trop forts, bien que leurs points d'ébullition soient parfaitement constants. Ce fait m'a suggéré l'idée que le chloral butyrique et son hydrate renferment une petite quantité d'un composé isomérique,

ou d'un dérivé tétrachloré qui correspondrait peut-être, comme mode de préparation, au dérivé tétrabromé décrit antérieurement, et dont les produits de transformation distilleraient au même point que ceux du chloral. Ainsi, le dichloro-éthoxy-propane renfermerait un peu de trichloropropane $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{CHCl}^2$, bouillant presque au même point, et dont l'origine pourrait être expliquée par les équations suivantes :



D'autre part, l'acétal trichlorobutyrique pourrait renfermer un peu d'aldéhyde tétrachlorée $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CCl}^2.\text{CHO}$, dont le point d'ébullition ne doit pas être très éloigné de celui de l'acétal. Je me réserve de vérifier ultérieurement l'exactitude de ces suppositions, qui sont appuyées par le fait que l'action de la potasse diluée sur l'hydrate cristallisé fournit toujours une petite quantité de produits supérieurs.

Ces impuretés chlorées, qui ne se rencontrent d'ailleurs qu'en faible quantité et d'une façon variable, s'éliminent très facilement dès que l'on aboutit à un produit cristallisé.

L'acétal du chloral butyrique se prête assez mal à des réactions intéressantes. Pas plus que l'éther trichlorobutyrique correspondant (1), il ne fournit d'organo-magnésien, du moins dans les conditions habituelles. L'action du zinc et de l'alcool et celle de l'éthylate de sodium donnent naissance à des mélanges de divers produits, dont on retire à grand'peine de très petites quantités de substances homogènes dont j'ai renvoyé l'étude à plus tard, et parmi lesquelles je mentionnerai simplement un *acétal éthoxycrotonique* et l'*acétal α - β -diéthoxycrotonique*, bouillant respectivement à 79-81° sous 18-19 mm. et à 107-109° sous 19-20 mm.

Enfin, en ce qui concerne le chloral butyrique, j'ai repris l'étude de ses combinaisons avec les amides. M. Schiff (2) a décrit toute une série de paires de combinaisons du chloral butyrique avec l'acétamide, la propionamide, la benzamide, etc. Ces combinaisons se formeraient simultanément par chauffage de l'hydrate avec l'amide correspondante, et elles seraient séparées par cristallisa-

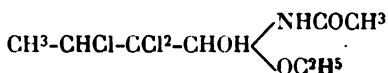
(1) Ce dernier bout à 113-115° sous 27-29 mm.; contrairement à ce qui a été dit, il se décompose partiellement sous la pression normale, de même que l'acide correspondant.

(2) *D. ch. G.*, t. 25, p. 1690.

tion dans l'alcool. De plus, ces combinaisons, hydrolysées par l'acide sulfurique dilué, régénéreraient deux hydrates de chloral *dotés exactement des mêmes propriétés*, mais néanmoins différents, puisqu'ils seraient capables de reproduire respectivement la combinaison amidée dont ils proviennent.

J'ai repris, avec le plus grand soin, l'étude des combinaisons avec l'acétamide et la benzamide, et je suis arrivé à la conclusion que ces 2 paires d'isomères n'existent pas et qu'on ne rencontre, dans chaque cas, qu'un seul produit défini. D'ailleurs, les points de fusion que j'ai observés sont notablement supérieurs à ceux qu'indique M. Schiff ; il est donc probable que ce dernier a eu entre les mains des substances plus ou moins impures qu'il a considérées comme des produits définis.

La combinaison avec l'acétamide est particulièrement stable ; lorsqu'on sature sa solution alcoolique par du gaz chlorhydrique à chaud, on en hydrolyse une partie, mais le reste est transformé en une sorte d'éther qui a pour formule :



en effet, l'acide sulfurique dédouble ce composé qui est fort bien cristallisé, en chloral butyrique, ammoniacque (et non pas en éthylamine), acide acétique et alcool. On retrouve encore ici les propriétés acides de l'oxyhydre du chloral, propriétés qui ont déjà été signalées plus haut.

Partie expérimentale.

ACÉTALISATION DU CHLORAL BUTYRIQUE.

500 gr. de chloral butyrique anhydre sont mélangés avec 2 lit. d'alcool absolu, puis saturés de gaz chlorhydrique sec, au B.-M. ; la saturation étant achevée, on continue à chauffer et à faire passer le courant gazeux pendant 20 heures environ. Après refroidissement, on verse la masse qui s'est séparée en 2 couches dans 4 lit. d'eau et on épuise à plusieurs reprises par l'éther. L'extrait éthéré est lavé à la potasse diluée, tant que l'addition de cette dernière produit un échauffement, puis il est séché sur du chlorure de calcium ; l'éther est distillé au B.-M. avec une colonne, et le résidu est fractionné dans le vide.

On obtient ainsi une certaine quantité de dichloropropylène,

bouillant à 75-78° sous la pression normale, puis un peu d'éthoxydichloropropane, bouillant vers 90° sous 25 mm., et enfin un peu plus de 250 gr. d'acétal trichlorobutyrique, passant à 122-124° sous 20-21 mm.

L'acétal trichlorobutyrique $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{CCl}^2.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)$ se présente sous la forme d'un liquide mobile, assez dense, insoluble dans l'eau, à odeur pénétrante, extrêmement hygroscopique. Il bout à 135° sous 30 mm. et à 232-233° sous la pression normale, en se décomposant légèrement.

Analyse. — 0^{gr},2580 de substance ont fourni 0^{gr},3607 CO^2 et 0^{gr},1424 H^2O , soit en centièmes : carbone, 38.13 ; hydrogène, 6.13. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{Cl}^3\text{O}^2$: carbone, 38.47 ; hydrogène, 6.01.

0^{gr},4013 de substance ont donné 0^{gr},709 AgCl , soit en centièmes : chlore, 48.7. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{Cl}^3\text{O}^2$: 42.71.

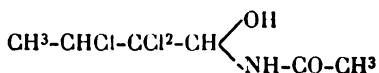
Dichloro-1.1-éthoxypropane $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5).\text{CHCl}^2$. — Ce composé constitue un liquide très mobile, bouillant à 145-146° sous la pression normale. Il ne fournit pas de dérivé organo-magnésien dans les conditions ordinaires. L'étude de ce composé est poursuivie actuellement.

Analyse. — 0^{gr},6629 de substance ont fourni 1^{gr},2353 AgCl , soit en centièmes : chlore, 46.10. Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{Cl}^2\text{O}$: 45.22.

COMBINAISONS DU CHLORAL BUTYRIQUE AVEC LES AMIDES.

Ces combinaisons se forment en chauffant 1 mol. d'hydrate avec 1 mol. d'amide au B.-M. jusqu'à solidification totale de la masse. Le produit est ensuite purifié par des cristallisations dans l'alcool.

Combinaison avec l'acétamide



— Les isomères décrits par M. Schiff (1) fondent respectivement à 158° et à 170°. Or, le produit brut que j'ai obtenu fond >200° en se décomposant, et après cristallisation, le point de fusion s'élève à 208-210° (déc.). Les eaux-mères ont été concentrées à plusieurs reprises par distillation et elles n'ont fourni, jusqu'à la dernière goutte, que le même produit fusible >200°. Durant ces distillations, une partie de la combinaison se dissocie complètement et

(1) *Loc. cit.*

ses éléments (chloral, acide acétique et ammoniacque) sont entraînés par l'alcool (1).

La combinaison en question cristallise en paillettes nacrées, très peu solubles dans l'alcool concentré ou aqueux et dans l'acétone. Elle distille dans le vide en se dissociant partiellement.

Analyse. = 0^{sr},4616 de substance ont fourni 0^{sr},5230 CO² et 0^{sr},1756 H²O, soit en centièmes : carbone, 30.90; hydrogène, 4.23. Calculé pour C⁶H¹⁰Cl³NO² : carbone, 30.70; hydrogène, 4.26.

Dérivé oxéthylé CH³.CHCl.CCl³.CH<OC²H⁵
NH.CO.CH³. — 80 gr. de la combinaison précédente sont dissous dans 200 gr. d'alcool absolu et saturés de gaz chlorhydrique sec au bain-marie. Durant l'opération, il se dépose une certaine quantité de chlorure d'ammonium. Après traitement par l'eau et la potasse diluée, extraction à l'éther, dessiccation et distillation du solvant, on obtient en fractionnant dans le vide environ 20 gr. de produit passant à 163-164° sous 15-16 mm. et se solidifiant par refroidissement.

Le dérivé oxéthylé cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en beaux prismes réfringents, fusibles à 86°, très solubles dans l'éther et l'alcool. Il est hydrolysé, par l'acide sulfurique dilué bouillant en ammoniacque, chloral butyrique, acide sulfurique et alcool; l'éthylamine a été recherchée, avec le plus grand soin, dans la solution acide et il n'en a pas été trouvé la moindre trace.

Analyse. — 0^{sr},4159 de substance ont fourni 0^{sr},5602 CO² et 0^{sr},2046 H²O, soit en centièmes : carbone, 36.73; hydrogène, 5.47. Calculé pour C⁸H¹⁴Cl³NO² : carbone, 36.57; hydrogène, 5.33.

0^{sr},3705 de substance ont fourni 18^{cm3},5 d'azote (*t* = 23°; *H* = 76^{mm},8; *f* = 20^{mm},8; *c* = 1.1294). Calculé pour C⁸H¹⁴Cl³NO² : azote, 5,33 — trouvé : 5.64.

2 dosages de chlore ont fourni respectivement 40.76 et 40.88; la théorie exige 40.57 0/0 (2).

Combinaison avec la benzamide. — Cette combinaison a été préparée comme la précédente; toutefois, elle se dissocie beaucoup plus facilement, de sorte que les eaux-mères laissent déposer un mélange de combinaison et de benzamide qu'on peut séparer par cristallisation dans l'eau bouillante.

(1) Si l'on chauffe l'hydrate ou la combinaison avec un excès d'acétamide à 150-200°, on n'obtient comme produits définis que la combinaison primitive non transformée et de l'acétamide inaltérée.

(2) Les poids de substance et de AgCl ont été égarés.

Le produit pur cristallise en aiguilles blanches assez solubles dans l'alcool chaud. Il fond à 176° (M. Schiff indique pour les 2 isomères 132° et 146°).

Analyse. — 0^{sr},3502 de substance ont fourni 0^{sr},5701 CO² et 0^{sr},1310 H²O, soit en centièmes : carbone, 44.40; hydrogène, 4.16. Calculé pour C¹¹H¹²Cl³NO² : carbone, 44.52; hydrogène, 4.05.

(Laboratoire de 2^e année. Institut de Chimie appliquée.
Faculté des Sciences de Paris.)

N° 30. — Recherches sur les azoïques.

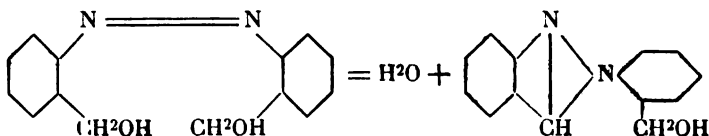
Transformation des azoïques orthocarboxylés en oxyindazols ;
par M. P. FREUNDLER.

J'ai montré précédemment, par divers exemples, que les azoïques à fonction alcool, aldéhyde ou acétal orthosubstituée, avaient une tendance extrêmement marquée à se transformer en dérivés indazyliques (1). Je rappellerai, à ce propos, les deux exemples suivants qui sont les plus typiques :

Lorsqu'on traite par l'oxyde jaune de mercure une solution alcoolique d'alcool *o*-hydrazo benzylique



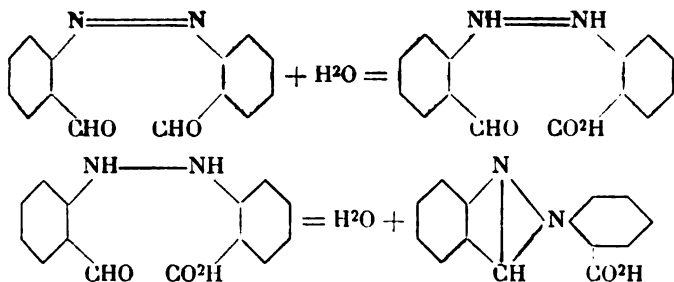
la liqueur se colore d'abord en rouge et renferme l'azoïque correspondant ; mais ce dernier n'est pas stable, et il se transforme lentement à froid, rapidement à chaud, en alcool indazyl-*o*-benzylique :



D'autre part, quand on saponifie l'acétal *o*-azobenzoïque par l'acide sulfurique dilué, on constate que le produit se décolore peu à peu, et finalement on obtient de l'acide indazyl-*o*-benzoïque. Ainsi, l'une des fonctions aldéhydiques a été transformée en fonction acide, aux dépens de la fonction azoïque qui a été réduite en

(1) Bull. Soc. chim., t. 29, p. 742; t. 31, p. 862 et 863. C. R., t. 136, p. 1276 et 1425.

groupement hydrazoïque et qui s'est alors unie au second groupement aldéhydique pour former la chaîne indazylique :



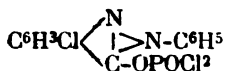
La tendance à la formation du noyau indazol est donc si grande qu'elle a provoqué, dans le premier cas, la déshydratation d'un groupe alcool primaire à la température ordinaire, et dans le second cas, la transformation de deux groupements fonctionnels, dont l'un ne prend pas part à la fermeture de la chaîne.

Les acides azoïques orthosubstitués vont nous offrir un exemple encore plus frappant de cette tendance : cette fois, pour que le noyau puisse se former, il faut que le noyau aromatique, qui supporte les deux fonctions, soit lui-même attaqué, et cette attaque est si facile, qu'elle a lieu déjà à une température bien inférieure à 0° et que les rendements sont souvent quantitatifs. Voici en quoi consiste cette réaction :

Lorsqu'on fait agir un chlorure métalloïdique tel que le perchlorure de phosphore, le chlorure de thionyle etc., sur un acide ortho-azoïque, l'acide benzène-azo-o-benzoïque par exemple, on obtient, après traitement par l'eau, un dérivé *c-oxyindazylique* chloré dans le noyau (1) :



En réalité, le produit direct de la réaction est constitué par un dérivé phosphoré décomposable par l'eau, auquel il semble rationnel d'attribuer une formule analogue à celle-ci :



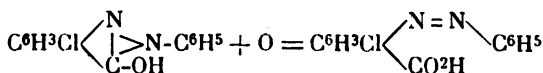
(1) On pourrait également admettre la formule tautomérique :



mais celle-ci n'expliquerait pas la solubilité des oxyindazols dans les alcalis.

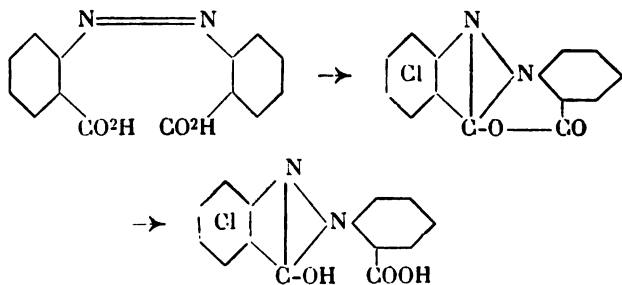
Tous les acides azoïques orthosubstitués qui ont été examinés jusqu'ici se comportent de la même façon, tandis que les isomères méta ou para-carboxylés réagissent normalement et donnent naissance aux chlorures d'acides correspondants.

La constitution de ces dérivés oxyindazyliques résulte du fait que, par oxydation ménagée (acide azotique dilué, permanganate, acide chromique en solution acétique), ils fournissent à peu près quantitativement un acide azoïque chloré :



Il s'ensuit que l'atome de chlore se trouve bien dans le noyau, tandis que l'atome d'oxygène est rattaché au carbone isolé.

D'autre part, cet oxygène existe à l'état d'oxyhydre, car les oxyindazols sont solubles sans altération dans les alcalis, et ils fournissent, dans certaines conditions, des dérivés acidylés. De plus, lorsqu'on soumet à l'action du perchlorure de phosphore l'acide o.-azobenzoïque, on obtient après traitement par l'eau, non pas l'acide chloroxyindazylique, mais la *lactone* correspondante, que l'on peut hydrater ensuite par la potasse alcoolique :

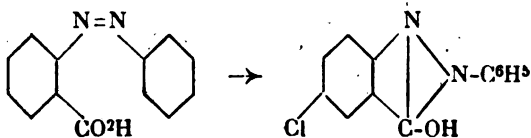


Je me propose, d'ailleurs, d'achever la vérification de cette formule de constitution en transformant directement ou indirectement les oxyindazols en dérivés indazyliques ordinaires.

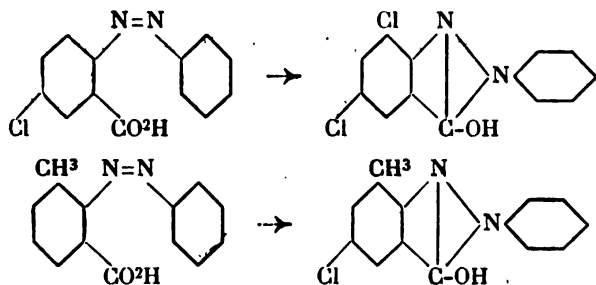
En ce qui concerne la position de l'atome de chlore dans le noyau aromatique, le problème n'est pas encore complètement résolu. Voici cependant ce que j'ai observé à ce sujet :

Lorsqu'on traite par les chlorures métalloïdiques un acide azoïque mono ou dicarboxylé, dans lequel les positions ortho et para sont libres (acide benzène-azo-o.-benzoïque, acide o.-azobenzoïque), on obtient toujours un mélange d'isomères duquel, en général, on n'a pu isoler à l'état de pureté qu'un seul produit. Dans ce

dernier, qui est le plus abondant et le moins soluble, le chlore occupe la position para par rapport à la liaison azoïque. Ainsi, l'acide benzène-azobenzoiïque a fourni du *chloro-5-oxy-3-phénylindazol* :



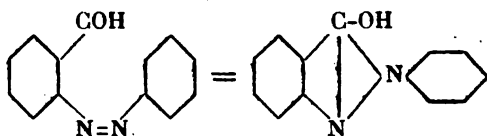
Au contraire, lorsque l'une des deux positions ortho ou para du noyau carboxylé est occupée, il ne se forme qu'un seul produit défini, et avec un rendement très satisfaisant. Ainsi, l'acide *chloro-5-benzène azo-o-benzoïque* a fourni un seul *dichloroxyindazol*, et l'acide *o-benzène-azo-m-toluique* n'a donné qu'un seul *chlorométhoxyphénylindazol*; la position des atomes de chlore n'a pas été déterminée dans ces deux cas, mais, d'après ce qui précède, il semble évident que les oxyindazols en question sont chlorés, le premier en ortho, le second en para :



Je me propose, d'ailleurs, de vérifier prochainement cette hypothèse, ce que je n'ai pu faire jusqu'ici, faute de matière première.

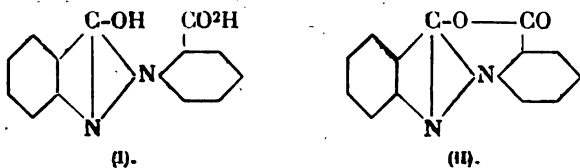
Il restera également à voir si la transformation en oxyindazole ne sera pas limitée par un certain nombre de substitutions du noyau benzénique. Jusqu'à présent, il ne semble pas devoir en être ainsi, car le *dichloro-3.7-phényloxyindazol* fournit par oxydation un *acide dichlorobenzène-azobenzoiïque* $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$ $\begin{matrix} \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ qui ne donne pas de chlorure d'acide sous l'influence du perchlorure de phosphore. Je n'ai pu me rendre compte si l'indazol obtenu était un dérivé trichloré, étant donnée la petite quantité de produit dont je disposais.

Certains dérivés oxyindazyliques peuvent encore être obtenus par d'autres procédés. Lorsqu'on réduit un mélange de nitrobenzène et d'acétal *o*-nitrobenzoïque par la poudre de zinc en solution alcaline, on obtient un mélange d'azobenzène, d'acétal *o*-azobenzoïque et d'acétal mixte benzène-*o*-azobenzoïque : $C^6H^5.N=N.C^6H^4.CH \begin{smallmatrix} \swarrow OCH^3 \\ \searrow OCH^3 \end{smallmatrix}$ ce dernier n'a pas été isolé à l'état pur, mais on a pu le débarrasser de la plus grande partie des deux autres produits par des cristallisations ou par distillation dans le vide. Si l'on saponifie ensuite cet acétal mixte par l'acide sulfurique dilué, on obtient un composé $C^{13}H^{10}N^2O$ qui n'est autre que le *phényloxyindazol* :



Le mécanisme de cette réaction est analogue à celui de la transformation de l'aldéhyde-acide *o*-azobenzoïque en lactone oxyindazybenzoïque (1).

J'ai montré, d'autre part, qu'on pouvait retirer des produits de la réduction alcaline de l'*alcool-o-nitrobenzylique* une substance neutre, de formule $C^{14}H^8N^2O^2$. M. Carré, qui a repris l'étude de cette substance (2), a montré qu'elle constituait la lactone (II) de l'acide oxyindazyl-*o*-benzoïque (I) :



Il a reproduit également cette lactone en soumettant l'acide *o*-hydrazobenzoïque à l'action de l'oxychlorure de phosphore (*loc. cit.*).

Enfin, la même lactone a été obtenue par M. Bamberger en faisant agir l'acide acétique sur l'aldéhyde *o*-azoxybenzoïque (3); ce savant poursuit actuellement l'étude de ces deux composés. Aussi me suis-je décidé à publier mes recherches sur les dérivés oxyin-

(1) CARRÉ, *C. R.*, t. 140, p. 663.

(2) *Ibid.*, t. 143, p. 54.

(3) *D. ch. G.*, t. 39, p. 4252.

daryliques, en me réservant de combler prochainement les quelques lacunes qui ont été signalées plus haut.

Au point de vue des propriétés chimiques, les dérivés oxyindazyliques diffèrent des indazols correspondants par leurs propriétés acides; les seconds se dissolvent, en effet, dans les acides moyennement concentrés en formant des sels dissociables par l'eau, tout en étant, en revanche, insolubles dans les alcalis; les oxyindazols sont, au contraire, à peine solubles dans les acides concentrés chauds, mais ils se dissolvent facilement dans les alcalis, même dilués, et ils ne sont reprécipités que partiellement de ces solutions par un courant d'acide carbonique.

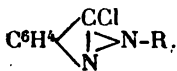
Les oxyindazols fournissent, dans certaines conditions, des *dérivés acidylés* qui sont assez peu stables, surtout en ce qui concerne les dérivés acétylés; ils se rapprochent en cela du triphénylcarbinol, et je me propose de voir si cette analogie se révélera aussi par leur faculté de condensation avec les amines et les phénols aromatiques.

L'oxydation chromique, manganique ou azotique des oxyindazols transforme ceux-ci en acides azoïques orthocarboxylés avec des rendements assez variables (1). L'acide chromique en solution acétique convient particulièrement pour les oxyindazols proprement dits, tandis qu'il donne de mauvais résultats dans le cas des oxyindazols carboxylés. Quant à l'acide azotique, même dilué, il présente généralement l'inconvénient de se substituer partiellement au chlore du noyau aromatique.

En somme, les oxyindazols possèdent certaines propriétés des indazols, mais ils sont moins stables, et ne peuvent pas, à l'exception des lactones, être distillés, même sous pression réduite.

Envisageons maintenant le mécanisme de la réaction qui donne naissance à ces oxyindazols chlorés. L'hypothèse qu'il se forme en premier lieu le chlorure d'acide normal, est à rejeter pour trois motifs: Tout d'abord, on constate qu'aussitôt que l'acide azoïque, qui est dissous dans du chloroforme, arrive au contact du perchlorure, la coloration rouge disparaît, ce qui ne devrait pas se produire si le chlorure existait, même transitoirement.

En second lieu, M. Fischer (2) a décrit des indazols chlorés du type :



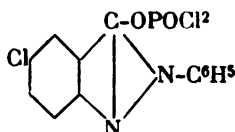
(1) C'est là une réaction caractéristique du noyau indazolique.

(2) E. FISCHER et BLOCHMANN; *D. ch. G.*, t. 34, p. 2315.

Ces indazols sont des corps très stables, qu'une réduction énergique et prolongée peut seul transformer en indazols, mais que les alcalis ne décomposent pas facilement. Si donc le carbone 3 était chloré d'une façon quelconque, on devrait obtenir un indazol chloré du type ci-dessus et non un oxyindazol.

Enfin, si la chloruration s'effectuait d'abord sur le carbone en question, la transposition moléculaire, qui a pour résultat de faire entrer un chlore dans le noyau aromatique, serait tout à fait anormale, puisque ce chlore se trouve en position méta par rapport au carboxyle, et que, dans tous les cas analogues étudiés jusqu'ici, la transposition se fait toujours en para ou en ortho, mais jamais en méta.

Il semble donc plus indiqué d'admettre que la chloruration s'effectue par l'intermédiaire de l'atome d'azote et qu'elle est comparable, dans une certaine mesure, à celle des acylanilines (1). Il est toutefois impossible de disséquer la réaction en plusieurs phases, à cause de la sensibilité du produit intermédiaire phosphoré qui prend naissance et pour lequel j'ai proposé la formule :



Ce produit phosphoré est blanc et bien cristallisé, mais il fume à l'air et se détruit aussitôt qu'on l'isole du milieu anhydre dans lequel il a pris naissance.

De ce qui précède, il résulte, à mon avis, que la chloruration du noyau et la formation de la chaîne indazylique sont simultanées, et ces deux réactions ne peuvent être expliquées que par une formule quinoïdique des azoïques.

Ceci m'amène à formuler, en terminant, quelques considérations sur la *constitution des azoïques* et sur le mécanisme des transpositions moléculaires en général.

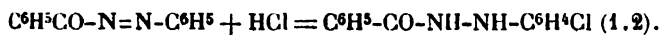
Les azoïques aromatiques se distinguent, en effet, très nettement des azoïques gras (éther diazo-acétique, etc.) et des autres composés qui renferment le complexe $-N=N-$, par leurs propriétés chimiques en général et par certaines propriétés physiques (coloration intense, etc.). Ils se rapprochent, au contraire, beaucoup par ces divers caractères des composés quinoniques ou quinoïdiques.

(1) CHATTAWAY, ORTON, *Chem Soc.*, t. 75, p. 1050, etc.

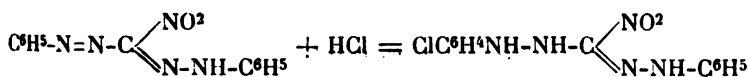
Ainsi, les azoïques sont tous des oxydants plus ou moins énergiques. Il suffira de rappeler que l'azobenzène oxyde l'alcool à la lumière (Ciamician) et qu'il est employé, dans l'industrie des matières colorantes, pour effectuer certaines déshydrogénations.

En second lieu, certains azoïques réagissent sur l'acide chlorhydrique, comme le font les quinones, c'est-à-dire en donnant naissance à des produits de réduction chlorés dans le noyau (hydrazoïques chlorés).

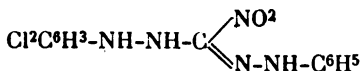
Je citerai comme exemple l'action du gaz chlorhydrique sec, à froid, sur le *benzène-azo-benzoyle*, qui fournit de la *benzoylchlorophénylhydrazine* (1) :



De même, l'hydrazone *benzène-azonitroformique* se transforme, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en *dérivé para-chlorohydrazoïque* :



Si l'on oxyde cet hydrazoïque chloré, on obtient l'azoïque chloré que l'on peut, par un processus tout à fait semblable, transformer de nouveau en *hydrazone dichlorobenzène-hydrazonitroformique* :



Certains azoïques dérivés de la guanidine se comportent d'une façon tout à fait analogue.

Enfin, l'action du perchlorure de phosphore sur les acides azoïques orthocarboxylés rappelle, dans une certaine mesure, celle du même réactif sur les quinones.

Cette hypothèse de la formule quinoïdique des azoïques est loin d'être nouvelle, mais jusqu'ici elle n'a été appliquée, sauf erreur, qu'au cas des azophénols. Je me dispenserai de reproduire ici les nombreuses discussions qui se sont élevées à propos de la constitution des trois *benzène-azo-phénols*, ortho, para, méta; je rappellerai seulement qu'après avoir admis, pendant quelque temps, que seuls les isomères 1.2 et 1.4 possèdent une formule quinoïdique, on a été obligé de reconnaître qu'il n'y a entre les trois azophénols que

(1) HANTSCH, SINGER, *D. ch. G.*, t. 30, p. 320.

des différences de degré, et non des différences fondamentales dans les propriétés; on en a conclu finalement que ces benzène-azophénols se comportent tantôt comme des azoïques vrais, tantôt comme des hydrazones de quinones.

Il en est probablement de même pour tous les azoïques, et la découverte récente de deux o.-azophénols isomériques (1) vient apporter un sérieux appui à cette conclusion. J'ai observé un phénomène du même ordre avec l'acide o.-azobenzoïque.

Lorsqu'on traite par l'oxyde jaune de mercure une solution alcool-aqueuse froide d'hydrazobenzoate de soude, on observe une réduction immédiate de l'oxyde; la solution reste malgré cela à peine colorée, bien qu'elle doive renfermer l'azoïque correspondant. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique avec précaution et en évitant tout échauffement, on obtient un précipité blanchâtre ou à peine coloré. Si, au contraire, la liqueur qui a été traitée par l'oxyde est chauffée avant d'être acidulée, on obtient un précipité orangé qui possède tous les caractères de l'acide o.-azobenzoïque ordinaire.

Il semble donc qu'il y ait également deux modifications d'acide o.-azobenzoïque, l'une instable et incolore, l'autre stable et colorée. D'ailleurs, ce phénomène d'oxydation des hydrazoïques sans coloration immédiate a été observé dans un très grand nombre de cas.

Il ne faut évidemment pas attacher une trop grande importance à des phénomènes physiques de cet ordre, mais les recherches de M. Hantzsch et d'autres savants tendent bien à prouver qu'il y a une relation intime entre la coloration intense, et la constitution quinoïdique (2).

Or, si l'adoption d'une formule quinoïdique ne présente aucune difficulté dans le cas des azophénols, il n'en est pas de même dans celui de l'azobenzène et des composés analogues, et la notation actuelle ne permet aucunement d'établir un schéma quinoïque compatible avec la notion stricte de la valence. On ne pourrait s'en tirer qu'en adoptant le système des valences partielles de M. Thiele; toutefois cette conception, fort intéressante sans doute, est encore, à mon avis, beaucoup trop simpliste et en même temps trop rigide pour qu'on puisse en retenir, en général, plus que l'idée fondamentale, qui est d'ailleurs fort ancienne et qui a été émise par Schützenberger.

(1) WILLSTAETTER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3492.

(2) *D. ch. G.*, t. 39, p. 1084.

Tout en conservant la notion expérimentale de la capacité de saturation des atomes, qui est à la base de la théorie de la valence, Schützenberger a supposé que toute molécule se trouvait dans un état d'équilibre résultant de l'action complexe des divers atomes ou groupements, les uns sur les autres. Autrement dit, et pour employer un terme qui est dû, sauf erreur, à M. Armstrong et à M. Oddo, chaque atome ou groupement est doué d'une zone ou sphère d'influence qui peut s'étendre plus ou moins loin dans la molécule et qui, par conséquent, peut entrer en contact avec la sphère d'influence ou d'attraction d'un autre atome ou groupement non relié directement. De plus, chaque atome serait affecté d'une polarité spéciale, et les radicaux, que nous considérons comme reliés par des valences à l'atome en question, seraient simplement orientés vers les pôles de cet atome, en des points d'attraction maxima.

Qu'une modification quelconque (charge électrique, variation de concentration, de température, addition de réactif, etc.) se produise dans le milieu extérieur, et les sphères d'influence vont être plus ou moins modifiées, l'équilibre n'existera plus et le corps se modifiera de façon à reprendre une nouvelle position d'équilibre.

L'avantage de cette conception est de ne plus considérer les molécules comme des entités rigides que l'on est obligé de disloquer lorsqu'on veut les faire réagir. Il est également de permettre l'existence d'une infinité d'arrangements moléculaires, et de faire comprendre pourquoi, dans un dérivé de substitution, *le radical non transformé ne se comporte plus exactement comme le produit primitif*, ce qui est impossible avec les formules de constitution actuelles. Enfin, avec la notion des sphères d'influences, les transpositions moléculaires, si nombreuses aujourd'hui en chimie organique, paraissent tout aussi normales que les réactions de substitution et d'addition.

D'ailleurs, les expériences de M. Kauffmann (1) sur la luminescence et les rayons de Tesla sont tout à fait conformes à cette idée d'une infinité de structures du noyau benzénique, intermédiaires entre le benzène, d'une part, et les quinones vraies, d'autre part, et ce sont précisément ces structures intermédiaires qui correspondraient aux azoïques aromatiques colorés.

En résumé, les formules développées actuelles ne permettent pas, à cause de leur rigidité, de mettre en évidence les variations

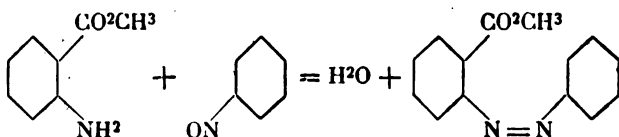
(1) *D. ch. G.*, t. 33, p. 1725, etc.

de propriétés que l'on constate lorsqu'on compare des corps voisins, mais non identiques. On ne peut leur demander que de représenter des relations très générales, appartenant à des corps en équilibre, c'est-à-dire à des corps protégés contre toute action extérieure. Mais il faut absolument se garder de chercher à figurer, au moyen de ces formules, les corps en réaction, attendu que ceux-ci ne sont pas en équilibre, et il est à souhaiter que l'on renonce au plus tôt à schématiser les produits intermédiaires, plus ou moins fantastiques, que l'on s'acharne généralement à imaginer dans le vain espoir d'une explication qui n'explique rien du tout. En tout cas, ces interprétations devraient être proscrites de l'enseignement de la chimie organique.

(Laboratoire de 2^e année, Institut de Chimie appliquée.
Faculté des Sciences de Paris.)

N° 31. — Recherches sur les azoïques. Préparation de quelques acides azoïques ; par M. P. FREUNDLER.

La plupart des acides azoïques qui ont servi de point de départ aux recherches décrites dans le mémoire précédent, ont été préparés en condensant le nitrosobenzène et ses analogues avec les éthers aminobenzoïques (1) ou aminotoluiques :



Cette méthode, dont le principe est dû à M. Mills et à M. Bamberger (2), ne fournit de bons résultats au point de vue du rendement que lorsqu'il s'agit de dérivés méta ou para substitués. Ainsi, la condensation de l'éther m.-aminobenzoïque avec le nitrobenzène s'effectue à peu près quantitativement, à froid, en solution acétique ou alcool-acétique, et l'éther azoïque peut être isolé et purifié par une simple cristallisation.

Dans la série ortho, au contraire, la condensation se fait mal et incomplètement ; si l'on opère à froid, il reste, même après plusieurs jours, une quantité considérable de nitrosobenzène et d'éther aminé non combinés, et les rendements sont minimes. Si l'on

(1) On pourrait également partir de l'acide aminé, mais les rendements sont moins bons et la purification du produit est moins facile.

(2) *D. ch. G.*, t. 29, p. 103.

chauffe, la condensation est plus complète, mais une partie du nitrosobenzène est détruite ou transformée en produits basiques extrêmement colorés et résineux, de sorte que la purification devient, comme on le verra plus loin, extrêmement longue et pénible.

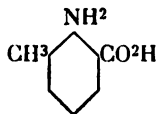
On obtient de meilleurs résultats en effectuant l'opération en sens inverse, c'est-à-dire, en faisant réagir une amine sur un éther orthonitrosé, mais ce procédé ne s'applique malheureusement pas aux dérivés azoïques substitués dans le noyau carboxylé.

La méthode précédente m'a permis de préparer les acides *o.* et *m.*-benzène-azo-benzoïque, benzène-azo-chloro-5-benzoïque-2 et benzène-azo-*m.*-toluïque. — L'acide benzène-azo-parabenoïque a été obtenu en revanche en appliquant la réaction de Sandmeyer à l'amino-azobenzène et en saponifiant ensuite le nitrile ainsi obtenu. Les rendements sont d'ailleurs très mauvais.

Quant aux acides dicarboxylés, les isomères méta et para peuvent être préparés facilement par réduction alcaline des acides nitrés correspondants (1). La méthode en question s'applique aussi à l'acide *o*-azobenzoïque (2), bien que les rendements soient moins bons.

En revanche elle ne convient pas du tout dans le cas des acides chlorés. En effet, si l'on cherche à réduire les acides chloro-*o*-nitrobenzoïques par la poudre de zinc, la soude et l'alcool, on n'obtient que des produits phénoliques amorphes ou mal cristallisés qui résultent de l'élimination de l'atome de chlore sous l'influence de la soude alcoolique.

Je n'ai pas été plus heureux avec l'acide *nitro-2-m-toluïque* qui ne fournit dans les mêmes conditions que l'acide aminé correspondant.



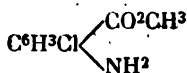
Le voisinage des groupes CO^2H et CH^3 constitue vraisemblablement un empêchement stérique qui empêche l'hydroxylamine préalablement formée de se déshydrater suivant le processus normal (3); d'ailleurs la liqueur reste peu colorée pendant tout le temps de la réduction.

(1) MENTHA, HEUMANN, *D. Ch. G.*, t. 19, p. 3023.

(2) FREUNDLER, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 31, p. 449.

(3) FREUNDLER, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 31, p. 455.

J'ai cherché d'autre part à préparer l'acide dichloro-4-4'-azo-o-benzoïque en condensant l'éther chloro-5-anthranilique

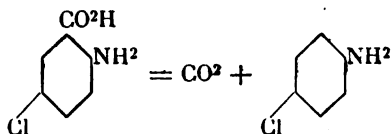


avec l'éther nitrosé correspondant ; mais ce dernier n'a pu être obtenu qu'en quantité très faible par réduction de l'acide nitré (1), de sorte que je me suis borné à étudier l'acide o-azobenzoïque, d'autant plus que les oxylactones que l'on obtient ainsi ont déjà été étudiées partiellement (2).

Les éthers aminés qui ont servi de matière pour ces condensations ont été obtenus par éthérification au moyen du gaz chlorhydrique à chaud. Cette méthode fournit d'excellents rendements et des produits très propres. Elle est utilisée depuis longtemps dans mon laboratoire pour préparer l'antranilate de méthyle.

Quant aux acides aminés eux-mêmes, leur obtention a présenté quelques difficultés, car les dérivés ortho et para substitués de l'acide anthranilique ne peuvent être préparés directement.

L'acide chloro-5-amino-2-benzoïque a été obtenu à partir de l'antranilate de méthyle ; ce dernier a été d'abord acétylé, puis chloré au moyen de l'hypochlorite de soude en solution acétique. L'acétylchlorantranilate de méthyle ainsi obtenu a été transformé par saponification en acide chloro-5-anthranilique. Ce dernier possède bien la constitution indiquée, car lorsqu'on le chauffe à 200°, il perd CO_2 et fournit de la p-chloraniline :



La chloruration de l'acétylantranilate de méthyle ne paraît pas donner naissance à d'autres isomères ; il ne m'a pas non plus été possible d'introduire un second atome de chlore dans le noyau par le même procédé.

L'acide chloro-5-anthranilique a également été obtenu par réduction du dérivé nitré correspondant (3) ; cette méthode qui sera

(1) D. Ch. G., t. 37, p. 333.

(2) FREUNDLER, Bull. Soc. Chim. (3), t. 31, p. 876. CARRÉ, C. R., t. 143, p. 54.

(3) HUBNER, Ann. Chem., t. 222, p. 95.

décrite prochainement par M. Nomblot est encore plus pénible et fournit de moins bons rendements que la précédente.

Quant à l'acide *amino-2-m.-toluïque*, $\text{CO}^2\text{H}.\text{C}^6\text{H}^3\text{NH}^2.\text{CH}^3(1.2.3)$, il se prépare par réduction de l'acide nitro-2-m.-toluïque (1) au moyen de la poudre de zinc et de la soude alcoolique.

Partie expérimentale

I. ACIDE BENZÈNE-O-AZOBENZOÏQUE.

Cet acide a été obtenu par condensation du nitrosobenzène avec l'anthranilate de méthyle et par saponification ultérieure de l'éther azoïque ainsi formé. L'acide lui-même est purifié comme d'ailleurs tous les composés analogues, par l'intermédiaire du sel de baryum. Cette méthode est plus avantageuse que celle qui consiste à oxyder le phénylindazol par l'acide chromique en solution acétique (2).

15 gr. d'anthranilate de méthyle sont dissous dans 30 cmc. d'acide acétique cristallisable et additionnés de 10 gr. de nitrosobenzène, et le tout est maintenu pendant 2 ou 3 jours à une température moyenne de 30 à 40°. Le nitrosobenzène se dissout peu à peu, tandis que la liqueur se colore en rouge foncé. Finalement on chauffe au bain-marie pendant 3 ou 4 heures, puis on verse le produit dans 300-400 cmc. d'eau glacée et on sursature avec précaution par du carbonate de soude. La masse est ensuite transvasée dans un entonnoir à décantation et épuisée une seule fois par 300 cmc. d'éther. L'extrait étheré est alors successivement lavé avec de la soude diluée (3 0/0), puis avec de l'acide chlorhydrique dilué (3 0/0) et finalement avec un peu de soude, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient très peu colorées. Ce traitement est très pénible, parce que les lavages à l'acide chlorhydrique doivent être répétés un grand nombre de fois ; de plus, la décantation est rendue très difficile par le fait que la solution chlorhydrique est fortement colorée en violet, et qu'il se précipite constamment une grande quantité de produits résineux. Pour se débarrasser de ces derniers, le meilleur procédé consiste à essorer, de temps en temps, le contenu de l'entonnoir sur un grand entonnoir en porcelaine de Buchner garni de papier. Le résidu devra être repris une ou deux fois par l'éther, à chaud, de façon à extraire le produit en-

(1) JACOBSEN *D. ch. G.*, t. 14, p. 2353.

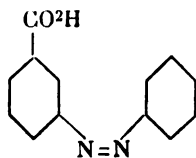
(2) PAAL, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3060.

globé par les résines. Ce mode opératoire que j'emploie couramment est très commode et rapide, mais il ne s'applique pas aux émulsions liquides et il comporte une perte assez considérable de dissolvant.

Une fois l'extrait étheré bien lavé, on chasse l'éther au bain-marie, et on chauffe le résidu au b.-m. avec une dissolution de 10 gr. de potasse dans 30 cmc. d'alcool, pendant 2 ou 3 heures, ce qui amène le dépôt du sel de l'acide azoïque. L'alcool est ensuite chassé au bain de sel, puis le résidu est additionné de 500 cmc. d'eau ; la liqueur trouble est traitée par un peu de noir animal qui agglomère les résines et qu'on élimine ensuite par essorage, puis on la verse dans un léger excès d'acide chlorhydrique dilué froid. L'acide benzène-azobenzoiïque brut se précipite sous la forme d'une huile d'un rouge noirâtre qui se concrète rapidement et qu'on essore au bout de 12 heures.

Pour purifier cet acide, on le chauffe avec un léger excès d'eau de baryte concentrée, on élimine l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique à la température d'ébullition, puis on essore et on reprécipite l'acide benzène-azobenzoiïque pur de l'acide chlorhydrique dilué froid. Cette fois on obtient un produit assez propre, cristallisé en aiguilles ou en paillettes rougeâtres. L'acide est alors assez pur pour pouvoir être transformé en oxyindazol après dessiccation dans le vide. On peut toutefois le purifier complètement en le faisant cristalliser dans un mélange de benzène et de ligroïne. Il se présente alors sous la forme de belles tables rouges qui fondent vers 92° (Paal, *loc. cit.*). Le rendement en produit pur est de 9 à 10 gr.

ACIDE BENZÈNE-M-AZOBENZOÏQUE



Cet acide a été obtenu en condensant le nitrosobenzène (24 gr.) avec le m-aminobenzoate de méthyle (1) (34 gr.) en solution acéti-

(1) Le m-aminobenzoate de méthyle a été obtenu par Chancel (*Jahresber.*, 1850, p. 419) en réduisant le dérivé nitré correspondant. Il est décrit sous la forme d'une huile. Je l'ai préparé plus aisément par éthérisation chlorhydrique de l'acide (38 gr. d'acide ont fourni 34 gr. d'éther pur, solide à la température ordinaire).

que (125 gr.), dans les conditions prescrites pour l'isomère ortho. La réaction est toutefois beaucoup plus propre que dans le cas précédent et le passage par le sel de baryum est inutile.

L'acide benzène-*m*-azobenzoïque cristallise dans l'alcool en paillettes orangées, assez peu solubles à froid; il fond à 170-171°.

Analyse: 0^{gr},4323 de substance ont fourni 1^{gr},0906 CO² et 0^{gr},1730 H²O, soit en centièmes — calculé pour C¹³H¹⁰N²O², carbone, 69.03, hydrogène, 4.43 — trouvé: carbone 68.80, hydrogène, 4.45.

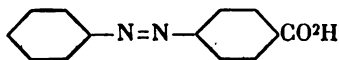
L'éther méthylique a pu être isolé du produit brut de la condensation; il se présente sous la forme de paillettes rouges fusibles à 58°.

Lorsqu'on traite l'acide benzène-*m*-azobenzoïque (20 gr.) en solution benzénique (150 cmc.) à chaud par le perchlorure de phosphore (20 gr.), on obtient une solution rouge qui renferme le chlorure d'acide correspondant. Cette solution a été saturée à froid de gaz ammoniac sec; après addition d'eau et entraînement de benzène, le résidu orangé qui était constitué par l'amide pure a été recristallisé dans l'alcool.

L'amide benzène-*m*-azobenzoïque C⁶H⁵.N=N.C⁶H⁴.CO-NH²(1.3), cristallise dans l'alcool en paillettes orangées, fusibles à 198-199°, très peu solubles dans l'alcool froid et insolubles dans l'eau.

Analyse: 0^{gr},2866 de matière ont fourni 0^{gr},7268 CO² et 0^{gr},1313 H²O — calculé pour C¹³H¹¹N³O, C 0/0, 69.33; H, 4.89 — trouvé C 0/0, 69.16; H, 5.09.

ACIDE BENZÈNE-P-AZOBEZOÏQUE.



Cet acide a été obtenu à partir de l'amino-azobenzène par le procédé indiqué plus haut (1). Le rendement est très mauvais.

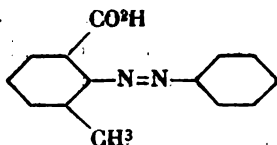
*Amide benzène-*p*-azobenzoïque*. 2^{gr},26 d'acide ont été traités en solution benzénique par 3 gr. de perchlorure de phosphore, puis par le gaz ammoniac sec, comme dans le cas précédent.

On obtient ainsi 1^{gr},7 d'amide, sous la forme de paillettes rouges, fusibles à 224-225°, presque insolubles dans l'alcool froid.

Analyse: 0^{gr},3373 de substance ont fourni 0^{gr},8582 CO² et 0^{gr},1510 H²O — calculé pour C¹³H¹¹N³O; C 0/0, 69.33; H, 4.89 — trouvé: C 0/0, 69.39; H, 4.97.

(1) MENTHA, HEUMANN, *loc. cit.*

ACIDE BENZÈNE-AZO-M-TOLUIQUE



Cet acide résulte de la condensation de l'acide amino-2-m-toluique avec le nitrosobenzène. L'acide aminé lui-même constitue l'unique produit de la réduction alcaline de l'acide nitré correspondant (1).

Acide amino-2-m-toluique

91 gr. d'acide nitré sont dissous dans 400 cmc. d'alcool et additionnés de lessive de soude (70 gr. NaOH pour 130 cmc. d'eau). La liqueur est chauffée au bain-marie et traitée peu à peu par de la poudre de zinc (90-100 gr.) jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'hydrogène. Après avoir essoré, on obtient une solution qui n'est pas oxydée par l'oxyde de mercure (absence d'hydrazoïque) et qui ne donne pas de précipité permanent par addition d'un excès d'acide chlorhydrique. L'acide aminé est mis en liberté par de l'acide acétique en léger excès, puis essoré au bout de quelques heures et recristallisé dans de l'alcool dilué. Rendement 70 gr. environ.

L'acide amino-2-m-toluique se présente sous la forme d'aiguilles blanchâtres fusibles à 168-169°, presque insolubles dans l'eau. Chauffé vers 200°, il fournit de l'o-toluidine. Ce composé est étudié actuellement d'une façon plus complète par M. Nomblot (2).

L'éther méthylique a été préparé en saturant une solution de l'acide (57 gr.) dans l'alcool méthylique (300 gr.) par le gaz chlorhydrique sec au bain-marie. Après distillation de l'excès d'alcool on traite le résidu par un excès de carbonate de soude et de l'eau glacée, on épuise à l'éther et on rectifie dans le vide après dessic-

(1) Ce résultat confirme d'une façon frappante la conception que j'ai formulée antérieurement [*Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 31, p. 455] au sujet de la réduction alcaline des dérivés nitrés.

(2) Cet acide est décrit par erreur dans le *Beilstein*, t. 2, p. 1337, sous le nom d'acide amino-4-m.-toluique.

cation. L'éther amino-m-toluique bout à 153° sous 23 mm.; il est liquide à la température ordinaire, mais il se solidifie dans un mélange réfrigérant. Rendement 34 gr. L'acide non-éthérifié peut être récupéré presque intégralement (22 gr.) par addition d'acide acétique aux eaux-mères alcalines.

Analyse : $0^{\text{r}},3475$ de substance ont fourni $0^{\text{r}},8823$ CO_2 et $0^{\text{r}},2129$ H_2O — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{NO}_2$; C 0/0, 65.45 ; H, 6.67 — trouvé : C 0/0, 65.82 ; H, 6.81.

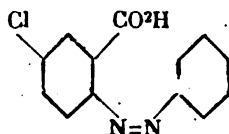
Acide benzène-azo-m.-toluique. 34 gr. d'acide amino-2-m.-toluique et 24 gr. de nitrosobenzène sont chauffés avec 100 cc. d'alcool et 100 cc. d'acide acétique au bain-marie pendant 2 jours. La masse a été ensuite précipitée dans un excès d'eau, puis reprise par l'éther ; et l'extrait étheré lavé un grand nombre de fois avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis épaissi par une solution saturée d'eau de baryte.

Après élimination de l'excès de baryte, l'acide azotoluique est précipité par un excès d'acide chlorhydrique sous la forme d'une huile rouge. Pour purifier cet acide, on le reprend par l'éther, on sèche la solution étherée sur du chlorure de calcium, on chasse l'éther par distillation et on dissout le résidu dans un mélange de benzène et de ligroïne. On obtient ainsi de grandes tables rouges qui s'effleurissent assez facilement et qui constituent une combinaison moléculaire de l'acide benzène-azo.-toluique et de benzène :

Analyse : $0^{\text{r}},3937$ de substance ont fourni $1^{\text{r}},0934$ CO_2 et $0^{\text{r}},2066$ H_2O — calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{N}_2\text{O}_2$: carbone 0/0, 75.47. H, 5.66 — trouvé : C 0/0, 75.74 ; H, 5.83.

Après dessiccation à 130° , on obtient l'acide lui-même qui fond à 93° .

ACIDE BENZÈNE-AZO-CHLORO-4-BENZOÏQUE-2



Cet acide a été obtenu par condensation du nitrosobenzène avec l'éther chloranthranilique correspondant, préparé lui-même à partir de l'anthranilate de méthyle suivant le processus indiqué au commencement de ce mémoire.

Chloracétylanthranilate de méthyle $\text{C}^6\text{H}_3\text{Cl} \left\langle \begin{matrix} \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ \text{NHCO}.\text{CH}^3 \end{matrix} \right.$ (5.1.2).

— L'anthranilate de méthyle est d'abord acétylé directement par

l'anhydride acétique (1), puis le dérivé acétylé est soumis à l'action de l'hypochlorite de soude en solution acétique.

70 gr. d'acétylanthranilate sont dissous dans 150 gr. d'acide acétique et 50 gr. d'eau : à cette liqueur qui est chauffée vers 50-60°, on ajoute en agitant constamment et en se servant d'un tube à brome, une solution d'hypochlorite de soude (2). Ce traitement provoque la séparation d'une huile jaunâtre qui est constituée en partie par le dérivé chloré à l'azote. Tout l'hypochlorite étant introduit, on rajoute 50 cc. d'acide acétique et on fait bouillir pendant 1/4 heure afin d'achever la transposition du chlore, puis on verse le tout dans 1 litre d'eau et on essore après quelques heures de repos. Le chloracétyl-anthranilate est ensuite purifié par des cristallisations dans l'alcool bouillant. Rendement moyen 60 gr. ; les eaux-mères renferment un peu de produit saponifié.

Le chloracétylanthranilate de méthyle cristallise en aiguilles blanches très peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau. Il fond à 127° et n'est pas fluorescent.

Analyse: 0^{gr},3897 de substance ont donné 0^{gr},7530 CO² et 0^{gr},1589 H²O. Soit en centièmes — calculé : carbone, 52.75 ; hydrogène, 4.39 — trouvé : carbone, 52.70 ; hydrogène, 4.53.

Acide chloro-5-anthranilique. — J'ai cherché à passer directement du chloracétylanthranilate au chloranthranilate de méthyle en saturant, à chaud, de gaz chlorhydrique sec une dissolution du premier dans l'alcool méthylique. Cette transformation réussit assez bien sur de petites quantités (5gr.), mais elle est impraticable en grand. J'ai donc été obligé de saponifier complètement l'éther acétylé et d'éthérifier ensuite à nouveau l'acide formé.

60 gr. d'acétylchloranthranilate sont chauffés pendant une journée à l'ébullition avec 400 cc. d'acide chlorhydrique pur ; la saponification est terminée lorsque tout est dissous et que l'addition d'eau après refroidissement ne provoque plus de précipitation. On évapore ensuite à sec au b.-m. pour chasser l'excès d'acide, on reprend le résidu par 100 cc. d'eau bouillante, additionnée de quelques cent. cubes d'acide chlorhydrique, et on précipite la solution filtrée par un léger excès d'acétate de soude en solution concentrée. L'acide chloranthranilique se dépose presque intégralement par refroidissement ; on l'essore, on le sèche à 100° et on le fait cristalliser dans de l'alcool dilué. Rendement 35 gr. (théo-

(1) ERDMANN, *D. Ch. G.*, t. 32, p. 3572.

(2) Celle-ci est préparée par la méthode de Graebe en employant 22 gr. de permanganate, 150 cc. d'acide chlorhydrique pur, 50 gr. de soude en plaques et 200 cc. d'eau.

rie 45 gr.); le reste du produit est transformé en chloraniline ou volatilisé pendant l'évaporation, car le chlorhydrate de l'acide se dissocie assez facilement.

L'acide chloro-5-anthranilique cristallise en aiguilles blanches assez solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau. Il fond à 211-212° et se décompose un peu plus haut en acide carbonique et p.-chloraniline; cette dernière a été caractérisée par son point de fusion et par celui de son dérivé acétylé (178-179°).

Analyse : 0^{gr},5054 de substance ont donné 0^{gr},9062 CO² et 0^{gr},1632 H²O, soit en centimètres; calculé pour C⁷H⁶ClNO² : carbone, 48^{gr},97; hydrogène, 3^{gr},50 — trouvé : carbone, 48^{gr},99; hydrogène, 3^{gr},60.

Chloro-5-anthranilate de méthyle, C⁶H⁴Cl < $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ \text{NH}^2 \end{matrix}$. — Cet éther est préparé de la façon habituelle au moyen du gaz chlorhydrique et de l'alcool méthylique absolu.

Dans un ballon de 1000 cc. muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube adducteur large, on introduit 35 gr. d'acide chloranthranilique et 250 cc. d'alcool méthylique absolu, puis on chauffe au bain-marie et on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec en maintenant le tube adducteur à 5 ou 6 centimètres au-dessus du liquide; ce dispositif évite que le tube s'obstrue continuellement par suite de la formation du chlorhydrate, tout en permettant cependant une absorption intégrale du gaz. L'acide chloré qui s'est dissous d'abord, se dépose bientôt à l'état de chlorhydrate d'acide puis ce dernier se redissout peu à peu à mesure que l'éthérification a lieu.

L'opération est achevée lorsque tout s'est redissous, ce qui exige environ une journée. On laisse ensuite refroidir complètement, on essore le chlorhydrate d'éther qui a cristallisé, on le laisse avec un peu d'alcool méthylique, on distille rapidement les eaux mères au bain-marie, on traite le résidu et le produit essoré par un mélange de carbonate de soude et de glace et on épuise deux fois par l'éther. L'extrait éthéré est séché sur du chlorure de calcium puis distillé et le résidu est rectifié dans le vide. L'éther chloré distille entièrement à 168-170° sous 21 m. Rendement 31 à 32 gr.

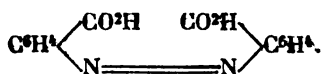
Le chloranthranilate de méthyle cristallise dans la ligroïne en aiguilles blanches fusibles à 69°; il est très soluble dans l'alcool et l'acide acétique, presque insoluble dans l'eau.

Analyse : 0^{gr},3092 de substance ont fourni 0^{gr},5876 CO² et 0^{gr},1156 H²O — calculé pour C⁸H⁸NO²Cl, carbone 0/0 51.75, hydrogène 0/0 4.31 — trouvé : carbone, 51.83; hydrogène, 4.15.

Acide benzène-azo-chloro-4-benzoïque-2. Cet acide a été préparé au moyen du nitrosobenzène et du chloranthranilate de méthyle en suivant exactement les prescriptions indiquées à propos de l'acide benzène-azo-o-benzoïque. Les rendements sont malheureusement très mauvais : 125 gr. d'éther aminé et 72 gr. de nitrosobenzène chauffés avec 500 gr. d'acide acétique, n'ont fourni après passage au sel de baryum et cristallisation dans l'alcool faible, que 25 gr. d'acide chloro-azoïque pur. Ce dernier fond à 126-127°, et se présente sous la forme d'aiguilles orangées, très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. Il est identique au produit obtenu par oxydation du chloro-5-oxindazol (voy. le mémoire suivant).

Analyse : 0^{sr},2338 de substance ont fourni 0^{sr},5130 CO² et 0^{sr},0778 H²O, soit en centièmes — calculé pour C¹³H⁹ClN²O³, carbone, 59.88, hydrogène, 3.45 — trouvé : carbone, 59.84, hydrogène, 3.70.

ACIDE O-AZOBENZOÏQUE



Cet acide a été préparé en réduisant l'acide o-nitro-benzoïque par la poudre de zinc en solution alcaline-alcoolique. Le mode opératoire a été décrit antérieurement (1).

ESSAIS DE PRÉPARATION DE L'ACIDE CHLORO-4.4'-AZO-BENZOÏQUE-2.2'

J'ai tenté vainement de préparer l'acide en question par réduction de l'acide chloro-3-nitro-6-benzoïque en solution alcoolique ; on n'obtient en effet dans les conditions ordinaires que des produits résineux rougeâtres à fonction phénolique.

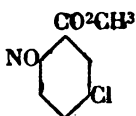
J'espérais d'autre part arriver au but en condensant l'éther chloro-5-anthranilique avec l'éther nitroso-5-benzoïque, mais ce dernier n'a pu être obtenu qu'en très petite quantité et à l'état impur par la méthode de M. Alway.

Ether chloro-3-nitro-6-benzoïque. 130 gr. d'acide chloronitré sec ont été dissous dans 300 cc. de benzène sec et additionnés d'un seul coup de 150 gr. de perchlorure de phosphore. Il se déclare aussitôt une réaction énergique que l'on modère d'abord par des affusions d'eau froide ; et que l'on achève ensuite en chauffant quelque temps au bain-marie. Après refroidissement, on in-

(1) FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 449.

introduit peu à peu dans la masse 200 gr. d'alcool méthylique anhydre en agitant énergiquement; le dégagement d'acide chlorhydrique ayant cessé, on verse la masse dans un excès d'eau, on rajoute un peu de benzène, on décante, on sèche et on rectifie sous la pression normale. L'éther nitro-6-chloro-3-benzoïque distille sans décomposition sous la pression normale et il se solidifie par refroidissement; il a d'ailleurs été déjà décrit par M. Holleman (1). Le rendement est de 130 gr.

Ether nitroso-5-chloro-3-benzoïque



Le composé précédent a été réduit par portions au moyen de la poudre de zinc en solution alcool-acétique.

40 gr. d'éther nitré sont dissous dans 400 cc. d'alcool et 160 cc. d'acide acétique. La liqueur étant maintenue au-dessous de 10° et agitée à la turbine, on introduit peu à peu 50 gr. de poudre de zinc tamisée. La solution se colore d'abord en brun, puis se décolore finalement; on l'introduit alors dans un mélange d'acide sulfurique (180 cc.), d'eau glacée (2000 gr.) et de bichromate de potasse préalablement dissous (45 gr.), puis on abandonne le tout pendant 2 heures. Le précipité est ensuite essoré, lavé à l'eau et entraîné par un courant de vapeur.

On obtient ainsi 2^{gr},5 de dérivé nitrosé brut sous la forme d'un liquide qui se concrète en se décolorant et qu'on achève de purifier par un nouvel entraînement et des cristallisations dans l'alcool. Finalement on retire dans chaque opération environ 2 gr. de nitrosochlorobenzoate de méthyle à peu près pur (2) soit en tout 7 gr.).

Ce dernier se présente sous la forme de petits cristaux blancs, fusibles à 139°, très peu solubles dans l'alcool.

(Laboratoire de 3^e année. Institut de chimie appliquée.
Faculté des sciences de Paris).

(1) *Recueil trav. chim., Pays-Bas*, t. 19, p. 60.

(2) Les dosages de chlore (16,60 O/O au lieu de 17,79) et la combustion C O/O, 50,03 au lieu de 48,12, H O/O, 3,58 au lieu de 3,01) semblent indiquer la présence d'un peu de nitrosobenzoate de méthyle dont le point de fusion et la solubilité sont à peu près les mêmes. Le zinc et l'acide acétique auraient enlevé une certaine quantité de chlore.

N° 32. — Recherches sur les azoïques.

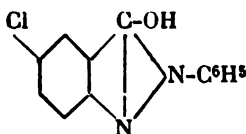
Transformation des azoïques orthocarboxylés en oxyindazols;
par M. P. FREUNDLER.

J'ai indiqué, dans le premier de ces mémoires, que les acides azoïques o.-carboxylés, monobasiques ou bibasiques, se transformaient en oxyindazols chlorés dans le noyau aromatique lorsqu'on les traitait par du chlorure de thionyle ou du perchlorure de phosphore. J'ai mentionné aussi l'existence d'un produit intermédiaire phosphoré, décomposable par l'eau, et la formation d'au moins 2 isomères chlorés lorsque les 2 positions ortho et para du noyau carboxylé sont libres. Je rappelle enfin que la constitution de ces chloroxyindazols résulte de leur oxydation en acides azoïques chlorés, de leur solubilité dans les alcalis, etc.

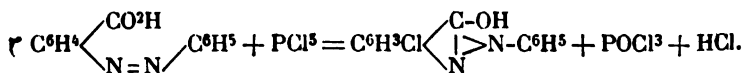
Au point de vue pratique, la transformation des acides azoïques en oxyindazols chlorés s'effectue en solution chloroformique, à froid; on peut employer soit le chlorure de thionyle, soit le perchlorure de phosphore. L'oxychlorure de phosphore se montre en général inactif. Les rendements sont variables et dépendent principalement de la constitution des azoïques mis en réaction (1).

Quant aux propriétés générales des chloroxyindazols, elles ont été mentionnées dans un mémoire précédent.

CHLORO-5-OXY-8-INDAZOL



Ce composé s'obtient en même temps qu'un autre isomère plus soluble qui n'a pas été isolé, à partir de l'acide benzène-azo-o.-benzoïque :



Le rendement en produit pur est faible, à cause des nombreuses

(1) J'ai essayé, sans succès, d'améliorer le rendement en opérant en solution pyridique; il se forme, dans ces conditions, des produits incristallisables dont la nature n'a pas pu être déterminée.

cristallisations qui sont nécessaires pour éliminer l'isomère plus soluble.

10 gr. de perchlorure de phosphore sont introduits avec 200^{cc} de chloroforme anhydre dans l'appareil à agiter qui a été décrit autre part (1). Le ballon est entouré d'un mélange de glace et de sel, et lorsque la masse a atteint la température de -10° , on fait couler goutte à goutte une dissolution d'acide benzène-azo-benzoïque (10 gr.) dans du chloroforme (100 gr.). La solution prend immédiatement une teinte verte plus ou moins foncée, en même temps qu'il se dépose une masse cristalline blanche qui constitue la combinaison intermédiaire phosphorée dont il a été question plus haut. L'introduction de l'acide étant achevée, on laisse reposer quelque temps, puis on verse la solution chloroformique et le prosolide dans 1 litre d'eau glacée, et on distille le chloroforme au bain-marie. Lorsque ce dernier a été éliminé, il reste dans le ballon un résidu solide assez peu coloré (10 gr. environ), insoluble dans l'eau, qu'on essore, qu'on lave à l'eau et qu'on purifie par de nombreuses cristallisations dans l'acide acétique bouillant. Finalement, on recueille de 2 à 5 gr. d'un produit homogène, fondant à 265° (déc.), qui constitue le *chloro-5-phényl-oxy-3-indazol*. Ce dernier se présente sous la forme d'aiguilles blanches, très peu solubles dans l'alcool et le benzène, solubles dans les alcalis sans altération; l'acide carbonique le reprécipite partiellement de ses solutions alcalines.

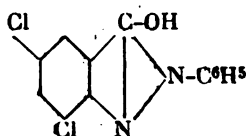
Analyse. — 0^{gr},3540 de substance ont fourni 0^{gr},8300 CO₂ et 0^{gr},1162 H₂O. — 0^{gr},4310 de substance ont fourni 0^{gr},2458 AgCl. Soit en centièmes, calculé pour C¹³H⁹ClN²O : carbone, 63.80; hydrogène, 3.68; chlore, 14.52 — trouvé : carbone, 63.94; hydrogène, 3.65; chlore, 14.08.

Le chloro-5-oxyindazol, étant chauffé pendant quelques minutes avec de l'acide nitrique dilué (1 : 1), se transforme dans l'acide chloro-benzène-azobenzoïque f. à 127° , qui a été décrit précédemment. Cette réaction fixe la position de l'atome de chlore dans le noyau aromatique.

Les produits qui accompagnent ce dérivé chloré sont beaucoup plus solubles et colorés fortement en rouge. Ils prennent naissance en quantité d'autant plus grande que la température de la réaction a été moins basse. La substitution du chlorure de thionyle au perchlorure semble fournir des rendement un peu meilleurs

(1) *Bul. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 74.

DICHLORO-5.7-OXYINDAZOL



Ce composé prend naissance, par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide chloro-5-benzène-azobenzoiïque, dans des conditions semblables à celles qui viennent d'être décrites à propos du dérivé monochloré. Toutefois, il ne paraît se former ici qu'un seul isomère, car il suffit d'une seule cristallisation pour obtenir un produit pur, et le rendement est, d'autre part, infiniment supérieur à celui qui a été obtenu précédemment : 22 gr. d'acide chloré, traités par 20 gr. de perchlorure, ont fourni 18 gr. de dichloroxyindazol.

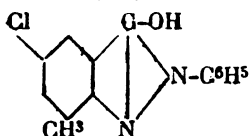
La position (7) du second atome de chlore n'a pas encore été déterminée directement ; elle semble toutefois indubitable, puisque l'acide chloro-5-benzène-azobenzoiïque et l'acide méthyl-7-benzène-azobenzoiïque n'ont fourni chacun qu'un seul oxyindazol. Je réserve d'ailleurs de compléter la démonstration.

Le *dichloro-oxyphénylindazol* cristallise dans l'acide acétique bouillant en aiguilles blanches, fusibles à 186-187° ; il est très peu soluble dans les autres dissolvants.

Analyse. — 0^{gr},2855 de substance ont fourni 0^{gr},2937 AgCl, soit 68 centièmes, calculé pour $C_{12}H_8ON_2Cl_2$: Cl 0/0, 25.44 — trouvé : 25.45.

L'oxydation nitrique de ce dichloroxyindazol fournit de mauvais résultats, en ce sens qu'il est impossible d'éviter une substitution partielle du chlore par les groupements nitrés. Avec l'acide chromique en solution acétique, par contre, on obtient assez facilement un *acide azoïque dichloré*, f. > 100° et cristallisé en aiguilles rouges très solubles dans les liquides organiques. Le peu de substance dont je disposais m'a empêché, malheureusement, d'achever l'étude de ce corps. J'ai pu cependant constater que le perchlorure de phosphore le transforme également en un dérivé indazylique.

CHLORO-5-MÉTHYL-7-OXYPHÉNYLINDAZOL



Ce composé a été préparé, par la même méthode, à partir de l'acide benzène-azo-m.-toluïque, fusible à 93° (voy. plus haut). 10 gr. d'acide azoïque ont fourni 8 gr. d'oxyindazol.

Ce dernier se présente sous la forme de paillettes blanches, f. à $212-213^{\circ}$, solubles dans l'acide acétique bouillant, peu solubles dans les autres solvants organiques.

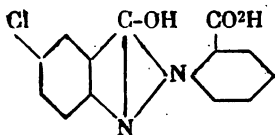
Analyse. — $0^{\text{gr}},2989$ de substance ont fourni $0^{\text{gr}},1670$ AgCl. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$: chlore 0/0, 13.73 — trouvé, 13.82.

J'ai essayé d'acétyle ce chloroxyindazol en le chauffant avec de la pyridine et de l'anhydride acétique. On obtient, dans ces conditions, un produit brut bien cristallisé, f. vers $112-113^{\circ}$; mais si l'on cherche à purifier ce dérivé acétylé par des cristallisations dans l'acide acétique ou l'alcool, on le saponifie et on régénère le produit primitif à 212° .

Analyse. — $0^{\text{gr}},4280$ de substance ont donné $0^{\text{gr}},2337$ AgCl, soit en centièmes, calculé : Cl 0/0, 13.73 — trouvé : 13.51.

Cette propriété rapproche les oxyindazols du triphénycarbinol.

ACIDE CHLORO-5-OXY-3-INDAZYL-O-BENZOÏQUE

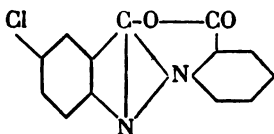


La lactone correspondant à cet acide prend naissance lorsqu'on fait agir le perchlorure de phosphore sur une solution chloroformique d'acide o.-azobenzoïque. Le produit de la réaction est constitué par 3 composés isomériques au moins, dont 2 ont été isolés à l'état de pureté. Ces derniers se forment en quantité prépondérante et ce sont les moins solubles; chose singulière, ils possèdent le même point de fusion et fournissent par saponification le même acide chloro-5-oxy-3-indazyl-o-benzoïque. Ils ne diffèrent entre eux que par la forme cristalline, la couleur et la solubilité, mais ne paraissent pas pouvoir être transformés l'un dans l'autre. On est donc obligé d'admettre qu'ils ont la même constitution, et que leur

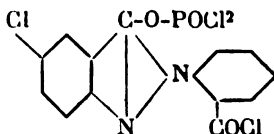
isomérisie est d'ordre stéréochimique ou plutôt qu'elle réside dans un phénomène de polymérisation. M. Carré (1) a montré, en effet, que la lactone correspondante non chlorée avait un poids moléculaire double. Le peu de solubilité du dérivé α m'a empêché, dans le cas présent, de vérifier l'exactitude de cette supposition.

Quant au troisième isomère, on l'obtient toujours mélangé du second. J'ai admis par analogie avec le chloroxyindazol que, dans les lactones α et β , l'atome de chlore était en position 5.

Lactones oxy-3-chloro-5-indazybenzoïques



210 gr. de perchlorure de phosphore sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et recouverts de 1 kgr. de chloroforme anhydre. L'appareil étant refroidi dans de l'eau glacée, on introduit, peu à peu et en agitant, 100 gr. d'acide o.-azobenzoiïque sec et pulvérisé. La réaction a lieu en grande partie à froid. Pour l'achever, on chauffe quelque temps au B.-M. jusqu'à ce que tout le produit solide rouge ait disparu. Par refroidissement, la solution laisse déposer une substance blanchâtre, assez bien cristallisée, très peu soluble dans le chloroforme; cette substance fume à l'air, et elle s'est montrée trop instable pour pouvoir être isolée et analysée. Je me suis donc borné à y déceler qualitativement le phosphore et à vérifier que l'eau la transforme intégralement en lactone chloroxyindazylique. C'est donc très vraisemblablement le produit intermédiaire phosphoré :



Pour extraire la lactone, il est inutile de chercher à isoler ce produit; il suffit de verser le contenu du ballon dans 2 litres d'eau glacée et de chasser ensuite le chloroforme au bain-marie. Le résidu, qui est cristallin et insoluble dans l'eau, est ensuite essoré et séché. Il pèse environ 100 gr. et renferme, comme je l'ai dit, 3 produits.

(1) *C. R.*, t. 140, p. 663.

Pour séparer ceux-ci, on soumet le mélange bien sec à de nombreuses cristallisations dans le benzène bouillant (2 litres environ). On arrive ainsi à isoler d'abord la *lactone* α , qui est la plus abondante (25 gr.) et qui est presque insoluble dans le benzène froid. Par concentration des eaux-mères, on arrive à isoler une certaine quantité de la *lactone* β (10 gr.), qui est assez soluble, puis un résidu (60 gr.), qui possède la même composition, mais qui n'a pu être dédoublé, ni par distillation dans le vide, ni par cristallisation.

Analyses. — *Lactone* α . 0^{gr},3940 de substance ont fourni 0^{gr},9004 CO² et 0^{gr},0974 H²O, soit en centièmes : carbone, 62.32 ; hydrogène, 2.75 — calculé pour C¹⁴H⁷N²O²Cl : carbone, 62.11 ; hydrogène, 2.58.

Lactone β . 0^{gr},3786 de matière ont donné 0^{gr},8692 CO² et 0^{gr},0943 H²O, soit en centièmes : carbone, 62.61 ; hydrogène, 2.76 — calculé : 62.11 et 2.51.

0^{gr},3824 de substance ont fourni 34^{cm}3,2 d'azote ($t = 16^{\circ}$, $H = 755^{\text{mm}}$, 5, $f = 13^{\text{mm}}$, 5, $c = 1.1537$), soit en centièmes : azote, 10.32 — calculé pour C¹⁴H⁷N²O²Cl : 10.35.

0^{gr},3330 de substance ont donné 0^{gr},1710 AgCl, soit en centièmes : chlore, 12.70 0/0 — calculé : 13.12.

Mélange résiduel. 0^{gr},2813 de substance ont donné 0^{gr},6403 CO² et 0^{gr},0741 H²O, soit en centièmes : carbone, 62.07 ; hydrogène, 2.92 — calculé : 62.11 et 2.51.

La *lactone* α se présente sous la forme de petits prismes jaunes, très réfringents, fusibles à 241°, très peu solubles dans le benzène bouillant.

La *lactone* β fond également à 241° et cristallise en aiguilles blanches assez solubles. Toutes deux distillent sans décomposition > 250° sous 25 mm.

L'oxydation chromique de ces lactones, comme aussi celle de l'acide correspondant, n'a fourni aucun résultat satisfaisant. Avec l'acide nitrique dilué chaud, on obtient un produit nitré, cristallisé en feuilletes rouges fusibles vers 225°, et qui semble répondre à la formule d'un acide chlorodinitrobenzèneazobenzoïque. L'un des carboxyles aurait été remplacé par un groupe NO².

Analyse. — 0^{gr},3917 de substance ont donné 0^{gr},6322 CO² et 0^{gr},0663 H²O, soit en centièmes : carbone, 44.02 ; hydrogène, 1.88 — calculé pour C¹³H⁷ClN⁴O⁶ : carbone, 44.51 ; hydrogène, 1.71 —

Acide chloro-5-oxy-3-indazylbenzoïque. — Cet acide s'obtient lorsqu'on chauffe l'une ou l'autre des 2 lactones précédentes avec

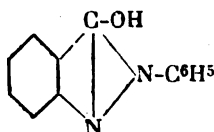
de la potasse alcoolique à 5 0/0 au B.-M. On distille ensuite l'alcool et on précipite le résidu additionné d'eau par de l'acide chlorhydrique faible. L'oxy-acide est essoré, séché et cristallisé dans l'alcool. Il se présente sous la forme de paillettes rosées, assez solubles dans l'alcool, qui fondent en se décomposant vers 252-253°.

Analyse. — 0^{gr},4583 de substance ont fourni 0^{gr},2277 AgCl, soit en centièmes : chlore, 12.84 — calculé pour C¹⁴H⁹N²O³Cl : chlore 0/0, 12.81.

(Laboratoire de 2^e année. Institut de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.)

N° 33. — Recherches sur les azoïques. Sur l'aldéhyde benzène-azo-o.-benzoïque et sa transformation en oxyphénylindazol; par MM. P. FREUNDLER et DE LABORDERIE.

L'oxyphénylindazol



a été obtenu, il y a déjà plusieurs années, en saponifiant par l'acide sulfurique dilué l'acétal benzène-azoïque brut renfermé dans la portion moyenne du produit de la réduction alcaline du nitrobenzène et de l'acétal o.-nitrobenzoïque. Nous n'avions toutefois pas pu élucider, à cette époque, la nature de cette substance, et ce n'est qu'après avoir découvert les oxyindazols chlorés (voy. les mémoires précédents), que nous avons pu nous rendre compte de sa constitution.

La quantité d'acétal mixte, et par suite celle de l'oxyphénylindazol que l'on obtient par la méthode précédente, est si faible, que nous avons cherché à préparer l'acétal benzène-azobenzoïque par la méthode ordinaire, c'est-à-dire par condensation du nitrosobenzène avec l'acétal o.-aminobenzoïque. Après avoir vainement tenté d'obtenir ce dernier en réduisant l'acétal o.-nitré par le sulfure d'ammopium (1), nous avons essayé d'employer le sulfate ferreux et la soude. Dans ce cas, on obtient un mélange d'acétal aminé et d'un produit de condensation plus complexe, qu'on peut séparer à peu près convenablement par distillation. Malheureusement, l'acé-

(1) FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 248.

tel aminé lui-même est tellement instable qu'il se transforme en une résine rouge au contact d'une goutte d'un acide minéral et même d'acide acétique ou oxalique. La condensation avec le nitrobenzène est donc impossible.

Nous n'avons pas été plus heureux en essayant de reproduire l'oxyphénylindazol, en faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'acide benzènehydrazobenzoïque (1). Nous nous sommes donc bornés à l'identification de l'oxyphénylindazol sans étudier complètement ses propriétés.

RÉDUCTION D'UN MÉLANGE DE NITROBENZÈNE ET D'ACÉTAL DIMÉTHYLIQUE DE L'ALDÉHYDE O.-NITROBENZOÏQUE.

130 gr. d'acétal o.-nitrobenzoïque et 85 gr. de nitrobenzène sont dissous dans 1200 cm³ d'alcool à 96 0/0 et additionnés d'une solution de 100 gr. de soude dans 200 cm³ d'eau. La liqueur, chauffée au B.-M., est traitée, selon la méthode habituelle, par la poudre de zinc, jusqu'à décoloration. Après essorage, on réoxyde par l'oxyde jaune de mercure, on filtre, on chasse l'alcool par distillation et on épuise le résidu par l'éther. L'extrait étheré est séché, puis distillé au B.-M., et le résidu huileux est additionné de ligroïne légère en excès. On obtient ainsi un dépôt de cristaux rouges constituant l'acétal symétrique (2). Après avoir soumis le résidu à une série de traitements analogues, et avoir séparé ainsi progressivement une certaine quantité d'acétal double, puis d'azobenzène, on chauffe le résidu final incristallisable avec de l'acide sulfurique dilué à 10 0/0. Par refroidissement, l'huile insoluble se concrète; on l'essore et on la soumet à une série de cristallisations dans l'alcool. On élimine ainsi le reste de l'azobenzène, puis l'acide indazyl-o.-benzoïque résultant de la saponification de l'acétal symétrique (3), et on isole, en définitive, 2 à 3 gr. d'oxyphénylindazol, qu'on achève de purifier en le faisant cristalliser dans l'acide acétique bouillant.

L'oxyphénylindazol se présente sous la forme de petites paillettes blanches, peu solubles dans les liquides organiques; il fond à 217-218° (déc.); ne se combine pas à la phénylhydrazine et fournit par oxydation un produit rouge, acide, qui paraît être de l'acide benzène-azobenzoïque.

(1) Ce dernier fond à 181-182° (déc.), et non à 162°, comme on l'a indiqué PAAL, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3061).

(2) FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 449.

(3) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 862 et 868.

Analyse. — 0^{gr},2104 de substance ont donné 0^{gr},5718 CO² et 0^{gr},0861 H²O. 0^{gr},3045 de substance ont fourni 0^{gr},8270 CO² et 0^{gr},1344 H²O, soit en centièmes : carbone, 74.12 et 74.07 ; hydrogène, 4.90 et 4.54. Calculé pour C¹³H¹⁰N²O : carbone, 74.29 ; hydrogène, 4.76.

ACÉTAL O.-AMINO BENZOÏQUE.

80 gr. d'acétal diméthylque de l'aldéhyde o.-nitrobenzoïque sont mis en suspension dans une solution de 150 gr. de soude dans 750 cm³ d'eau. La masse est chauffée au B.-M. et additionnée en 2 ou 3 fois de 350 gr. de sulfate ferreux dissous dans 500 cm³ d'eau. On laisse ensuite reposer 24 heures, puis on entraîne par un courant de vapeur.

Il passe un liquide jaune clair, assez épais, d'odeur faible, qu'on extrait par l'éther et qu'on rectifie ensuite dans le vide. On obtient ainsi 13 gr. d'acétal o.-aminé, bouillant vers 137-138° sous 25 mm., ainsi qu'une portion très visqueuse qui distille vers 250° sous 24 mm.

L'acétal o.-aminé s'altère spontanément au bout de quelques jours ; il s'unit à l'isosulfocyanate de phényle, mais la thio-urée correspondante n'a pas été obtenue à l'état cristallisé.

(Laboratoire de 2^e année. Institut de Chimie appliquée.
Faculté des Sciences de Paris.)

N° 34. — Données analytiques sur l'essence de thym d'Espagne ; par M. RODIÉ.

Il est admis, d'après les travaux des chimistes anciens et modernes, que l'essence de thym, en outre du pinène, du bornéol, et du linalol qui s'y trouvent en très faible quantité, est formée par deux constituants, le cymène et un phénol ; ce phénol est tantôt le thymol, tantôt son isomère, le carvacrol, qui ont des propriétés très voisines. Il était donc logique de se demander, si des constantes physiques d'une essence de thym, il n'est pas possible de déduire directement sa teneur en phénol, problème analogue à celui qui consiste à déterminer par le calcul la teneur en carvone d'une essence de carvi dont on connaît la densité.

L'expérimentation a été faite sur l'essence de thym d'Espagne, dont près de 50 échantillons ont donné les constantes et la teneur en phénol qui suivent.

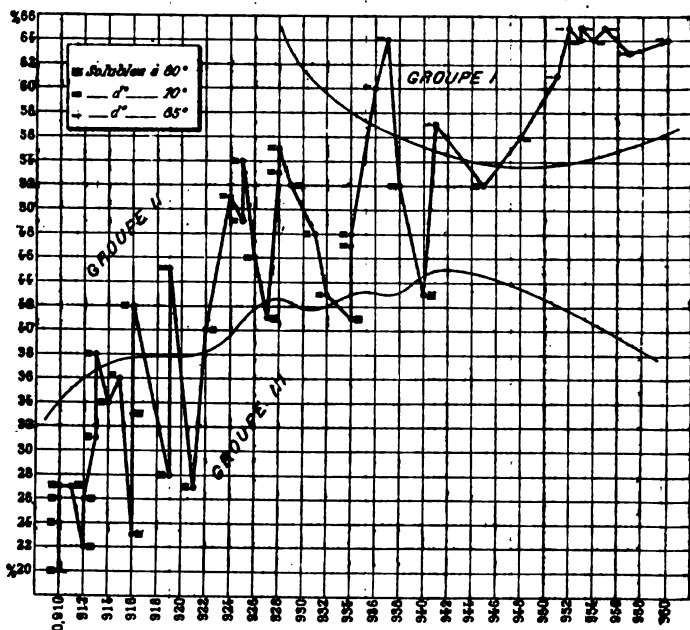
N ^o .	DENSITÉ à 15°	PHÉNOL p. cent.	SOLUBILITÉ à 65°	SOLUBILITÉ à 70°	SOLUBILITÉ à 80°
1	0,910	20	Insoluble	Insoluble.	Soluble dans 3 vol.
2	0,910	24	Id.	Id.	Soluble dans 1 vol.
3	0,910	26	Id.	Id.	Id.
4	0,910	27	Id.	Id.	Id.
5	0,911	27	Id.	Id.	Id.
6	0,912	22	Id.	Id.	Id.
7	0,912	26	Id.	Id.	Id.
8	0,913	31	Id.	Id.	Id.
9	0,913	33	Id.	Soluble dans 3 vol.	Sol. en toutes proport.
10	0,914	34	Id.	Insoluble.	Soluble dans 1 vol.
11	0,915	36	Id.	Id.	Id.
12	0,916	23	Id.	Id.	Id.
13	0,916	33	Id.	Id.	Id.
14	0,916	42	Id.	Soluble dans 1 vol.	Sol. en toutes proport.
15	0,919	26	Id.	Insoluble.	Soluble dans 1 vol.
16	0,919	42	Id.	Soluble dans 2 vol.	Sol. en toutes proport.
17	0,921	27	Id.	Insoluble.	Soluble dans 1 vol.
18	0,922	40	Id.	Soluble dans 1 vol.	Sol. en toutes proport.
19	0,922	61	Id.	Id.	Id.
20	0,924	49	Id.	Id.	Id.
21	0,925	54	Id.	Id.	Id.
22	0,926	46	Id.	Id.	Id.
23	0,927	41	Id.	Insoluble.	Soluble dans 1/2 vol.
24	0,928	53	Id.	Soluble dans 1 vol.	Sol. en toutes proport.
25	0,928	55	Id.	Id.	Id.
26	0,929	52	Id.	Id.	Id.
27	0,931	48	Id.	Id.	Id.
28	0,932	43	Id.	Id.	Id.
29	0,934	41	Id.	Insoluble.	Soluble dans 1/2 vol.
30	0,934	47	Id.	Soluble dans 1 vol.	Sol. en toutes proport.
31	0,934	48	Id.	Id.	Id.
32	0,936	60	Sol. dans 3 vol.	Sol. en toutes proport.	Id.
33	0,937	64	Id.	Id.	Id.
34	0,938	52	Insoluble	Soluble dans 1 vol.	Id.
35	0,940	43	Id.	Insoluble.	Soluble dans 4 vol.
36	0,941	57	Sol. dans 3 vol.	Sol. en toutes proport.	Sol. en toutes proport.
37	0,945	52	Insoluble	Soluble dans 1 vol.	Id.
38	0,948	56	Sol. dans 3 vol.	Sol. en toutes proport.	Id.
39	0,951	61	Id.	Id.	Id.
40	0,952	65	Id.	Id.	Id.
41	0,953	64	Id.	Id.	Id.
42	0,953	65	Id.	Id.	Id.
43	0,954	64	Id.	Id.	Id.
44	0,955	65	Id.	Id.	Id.
45	0,957	63	Id.	Id.	Id.
46	0,960	64	Id.	Id.	Id.

Représentons maintenant ces chiffres par une courbe en mettant en abscisses les densités et en ordonnées les teneurs en phénol; en outre, désignons les divers degrés de solubilité par des signes différents.

On voit que la courbe subit de fortes variations dans sa direction, passe par de nombreux maxima et minima, et ne présente en somme aucune régularité fixe. On ne pourra donc, par les constantes physiques seules, déduire la teneur en phénol avec certitude. Toutefois, en mettant à profit les indications du graphique ci-dessus, nous pouvons arriver à une approximation d'une réelle utilité pratique.

Tout d'abord, en reliant les points maxima entre eux, nous

avons une nouvelle courbe qui s'élève proportionnellement à la densité. De deux essences, celle qui aura la plus forte densité sera presque sûrement la plus phénolée. C'est ainsi que, dans les cas étudiés, aucune des essences dont la densité était supérieure à 0.922 n'a présenté une teneur en phénols inférieure à 40 0/0.



La solubilité nous permet de classer les essences en trois groupes :

1° Celles qui sont solubles dans l'alcool à 65°; ce sont les moins nombreuses, les plus lourdes et les plus phénolées, de 56 à 65 0/0.

2° Celles qui se dissolvent dans l'alcool à 70°; leur densité a varié de 0.922 à 0.945 et, sauf un cas (le n° 9), elles ont atteint et dépassé 40 0/0.

3° Celles qui ne se dissolvent que dans l'alcool à 80°; ce sont les plus légères et, sauf trois (les n° 23, 29 et 35), elles n'atteignent pas 40 0/0.

En résumant les observations qui précèdent, dont l'infailibilité ne saurait être garantie à cause du nombre trop restreint d'échantillons examinés, on arrive aux conclusions suivantes :

Toute essence d'une densité $> 0,950$ et qui est en même temps soluble à 65° offre la probabilité d'un pourcentage > 60 0/0.

Une essence d'une densité comprise entre $0,922$ et $0,950$ ne devrait être acceptée que si elle est soluble dans l'alcool à 70° et à fortiori à 85° . Elle contiendra alors probablement de 40 à 60 0/0 de phénols.

Toute essence de densité inférieure à $0,922$ devrait être refusée et soupçonnée d'un pourcentage en phénol inférieur, à moins qu'elle ne soit soluble dans l'alcool à 70° .

Ces données pourront sans doute être utilisées avec profit chaque fois que le temps ou un matériel insuffisant ne permettront pas de doser les phénols avec exactitude.

(Laboratoire d'analyse de la maison Lantier fils, à Grasse.)

BIBLIOGRAPHIE

Les ultramicroscopes. Les objets ultramicroscopiques; par **MM. A. COTTON et M. MOUTON**, 1 vol. de 232 pages, édité chez Masson et C^{ie}, 120, faubourg St-Germain.

Les savants qui, depuis Graham, se sont proposé d'étudier les substances colloïdales en les envisageant comme des espèces chimiques définies et en utilisant les techniques employées pour les cristalloïdes, se sont heurtés à des difficultés insurmontables. Malgré leur habileté et leur persévérance, leurs efforts sont restés stériles.

Les acquisitions fructueuses faites dans ce domaine datent de l'époque où l'on a envisagé les soi-disant solutions colloïdales comme de très fines suspensions d'une matière insoluble au sein d'un liquide et où, corrélativement, l'on a cherché à appliquer à un tel système les procédés de la chimie physique.

D'après cette conception, les granules de matière suspendus devaient avoir une dimension très petite, inférieure à celle des longueurs d'onde et devaient, par conséquent, échapper à l'investigation microscopique habituelle par suite des phénomènes de diffraction qui, dans ce cas, deviennent prépondérants.

Il restait donc un doute sur la légitimité de l'hypothèse jusqu'au jour où Siedentopf et Szygmondy ont imaginé un dispositif utilisant précisément les phénomènes de diffraction et permettant, sinon d'étudier les granules du moins de les voir sans qu'on y distingue aucun détail. C'est là l'origine de l'ultramicroscopie. MM. Cotton et Mouton ont étudié les procédés de Siedentopf et Szygmondy, les ont perfectionnés et les ont appliqués à plusieurs problèmes intéressant le physicien et le biologiste, avec tout le bonheur qu'on pouvait espérer de l'association de deux savants distingués dont l'un est physicien et l'autre biologiste. Ils nous présentent dans l'ouvrage dont il s'agit ici et dont ils ont fait hommage à la *Société chimique* l'état de la question de l'ultramicroscopie et aussi de la question des *colloïdes* auxquels ils l'ont appliqué.

Les deux parties solliciteront certainement, surtout la seconde, l'attention des chimistes auxquels n'échappe pas l'importance de tout ce qui est relatif aux substances colloïdales dont les métamorphoses sont à la base même de la vie des êtres organisés.

L.-J. SIMON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 FÉVRIER 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. HILDT (Eugène), licencié ès sciences, préparateur à la Faculté de médecine, 39, rue de Sèvres, à Boulogne-sur-Seine.

Sont nommés membres non résidents :

M. MATHER (Enoch), ph. Dr, 80, Park Place East, Detroit Michigan, U. S. A. ;

M. GUILICHINI (Th.), pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, à Coldarello (Corse) ;

M. CAPELLE (Georges), assistant à l'Institut de chimie de Liège, 46, boulevard de la Constitution, à Liège ;

M. CIAMICIAN (Giacomo), professeur à l'Université de Bologne (Italie) ;

M. MAIRE, docteur ès sciences physiques, chef de laboratoire aux usines de la Société électrométallurgique du Sud-Est, à Venthon, par Abbeville (Savoie).

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. BRUNET (J.-A.), docteur en pharmacie, 10, rue Victor-Hugo, à Bayonne, présenté par MM. CHASSEVENT et CARRION ;

M. BOULUD (Raymond), pharmacien en chef de l'hospice de l'Antiquaille, chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 17, quai de l'Archevêché, à Lyon, présenté par MM. HUGOUNENQ et BARRAL.

M. MDIVANI, de Genève, a déposé un pli cacheté, à la date du 12 février 1907.

M. Maurice PRUD'HOMME a déposé un pli cacheté, à la date du 19 février.

M. FOURNEAU a déposé un pli cacheté, à la date du 22 février.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;

Le Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure Bertrand fils.

M. LE PRÉSIDENT s'exprime en ces termes :

MESSIEURS,

Nous avons tous été douloureusement émus à la nouvelle inattendue de la mort de M. Moissan, qui disparaît soudainement en pleine activité scientifique, au retour de ce voyage à Stockholm, où il avait brillamment représenté la science française et où l'attendait une distinction ratifiée par l'unanimité des chimistes.

Je ne peux, en quelques minutes, évoquer devant vous l'œuvre puissante et considérable d'Henri Moissan (une notice biographique, publiée au *Bulletin*, remplira cet office). Je crois cependant utile de faire ressortir l'impression de volonté tenace, d'énergie passionnée qui s'en dégage. Jamais M. Moissan ne s'est laissé arrêter par des difficultés d'ordre expérimental ou matériel, ni décourager par des échecs répétés. C'est cette admirable persévérance, aidée d'un talent d'expérimentation sans égal, qui lui a permis de réussir là où des devanciers habiles, parfois même illustres, avaient échoué.

Par un scrupule de délicatesse et de modestie, M. Moissan, à son lit de mort, a émis le désir de n'avoir à ses obsèques ni couronnes, ni discours, nous enlevant le moyen de témoigner en public de l'admiration que nous avons pour lui et des regrets qu'il laisse parmi nous. Je vous demande la permission de transmettre à M^{me} Moissan et à son fils les sympathiques condoléances de la *Société chimique de France*.

La science chimique russe vient aussi d'être cruellement éprouvée. Après Beilstein, voici Mendeleef et Mentschoutkine qui sont frappés par la mort.

Le grand nom de Mendeleef est populaire chez les chimistes français, autant que sa personne leur était sympathique. Son système périodique des éléments a provoqué un mouvement d'idées considérable et a été parfois la cause initiale de découvertes de

premier ordre. Une notice sur les travaux de Mendeleef sera ultérieurement publiée au *Bulletin*.

Toute l'existence scientifique de Mentschoutkine a été consacrée à l'étude tant dynamique que statique des phénomènes d'éthérification. Il a examiné, à ce point de vue, les acides et les alcools les plus variés, et a complété, d'une manière très utile, les recherches initiales de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

La *Société chimique russe* et la *Société chimique allemande* ont envoyé des télégrammes de condoléance au sujet de la mort de M. Moissan.

La Société a reçu du docteur Miguel Bonnet un télégramme de condoléance pour la perte de M. Moissan.

M. PASCALIS, qui avait adressé ses remerciements à la Société pour l'honneur qu'elle lui avait fait en le nommant vice-président, informe M. le Président qu'il est souffrant et le prie de se faire l'interprète de la chambre syndicale des produits chimiques auprès de la famille de M. Moissan pour lui transmettre le témoignage de sa profonde émotion et de sa sympathie.

Le 45^e congrès des sociétés savantes s'ouvrira à Montpellier, le mardi 2 avril, à 2 heures précises.

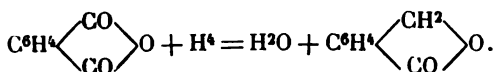
Le budget prévisionnel, mis aux voix, est approuvé.

M. AUGER a étudié les propriétés du métaphosphate cuivreux.

Ce sel est stable au rouge, mais se scinde, par refroidissement, en cuivre métallique et phosphate cuivrique.

Se basant là-dessus, il admet que le verre d'aventurine au cuivre est formé de la même manière, c'est-à-dire qu'il provient de la scission d'un silicate cuivreux en cuivre cristallisé et silicate cuivrique.

M. GODCHOT indique un nouveau mode de formation du phtalide ou lactone orthoxyméthylbenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{O}$. Ce composé s'obtient très régulièrement en hydrogénant l'anhydride phtalique au moyen de la réaction catalytique au nickel. L'hydrogénation s'effectue dans de bonnes conditions en opérant aux environs de 200° : on constate la formation de vapeur d'eau et la production du phtalide, conformément à l'équation suivante :



Le phtalide, soumis de nouveau à l'action hydrogénante du nickel, reste pour ainsi dire inaltéré.

M. FOUARD fait part des résultats qu'il a obtenus en étudiant les propriétés colloïdales de l'amidon transformé, d'après MM. Fernbach et Wolff, par actions consécutives de l'acide chlorhydrique étendu, de l'eau distillée et de la chaleur. En répétant plusieurs fois les deux premières parties de ce traitement, il a étudié les produits des phases successives au point de vue de leur impureté minérale résiduelle, provenant de l'amidon initial. Il a constaté d'abord une fixité très remarquable de cette matière minérale et, en particulier, du phosphore qu'elle contient.

Il a pu démontrer que cet élément, contrairement à l'affirmation de certains auteurs, n'existait dans l'amidon qu'à l'état de phosphates minéraux, et non à l'état organique.

En déterminant ensuite les propriétés colloïdales de cet amidon purifié, il a constaté la parfaite réversibilité de ses transformations, vers l'état coagulé ou vers l'état pseudo-soluble, la coagulation étant déterminée, soit par le froid, soit par les acides, le retour à l'état liquide étant provoqué, soit par la chaleur, soit par les alcalis, toutes ces phases successives pouvant être alternativement reproduites sur le même milieu, soit par variation de température, soit par apports successifs d'acide ou de base.

Il a recherché ensuite l'action des sels et constaté que seuls, ceux qui présentaient en solution aqueuse le phénomène d'hydrolyse, possédaient sur le colloïde une action de même sens que les acides et les alcalis.

Il en a déduit qu'une seule cause réversible intervenait dans cette variation d'états : un excès d'ions H^+ , ou un excès d'ions OH^- .

Partant de cette constatation, il a établi une théorie physico-chimique de la coagulation et des migrations de l'amidon dans l'organisme végétal, en faisant intervenir les phosphates fixés sur l'amidon, comme agents sensibilisateurs, suivant un mécanisme qu'il aura l'honneur d'exposer ultérieurement à la *Société chimique*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 14 DÉCEMBRE 1903.

Présidence de M. VIGNON.

La section lyonnaise, sur la proposition de M. Léo VIGNON, son président, adresse ses félicitations à M. GRIGNARD pour le prix Jecker que l'Académie des Sciences lui a décerné.

M. GRIGNARD remercie la section lyonnaise.

M. Léo VIGNON présente une communication sur le rôle de l'ionisation en teinture, dont voici le résumé :

« J'ai montré que les fonctions chimiques des textiles, en présence de l'eau, étaient d'autant plus actives qu'elles se manifestaient dans des solutions plus étendues (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 36, p. 1140).

« J'ai déduit de là que l'activité chimique des textiles était liée à la dilution et, par suite, à la dissociation électrolytique des solutions employées, et que cette ionisation expliquait l'épuisement de certains bains de teinture par les textiles.

« Pour soumettre cette déduction à une vérification expérimentale, j'ai mesuré la conductibilité électrique, à plusieurs températures, de dissolutions aqueuses de diverses matières colorantes (rocceline, orangé II, fuchsine, acide picrique).

« Il résulte de mes expériences que la dissociation électrolytique de ces substances est fortement accrue par la dilution et l'élévation de la température.

« Or, ces conditions se trouvent remplies dans les opérations de la teinture qui s'effectuent d'ordinaire en solutions très étendues et à des températures plus ou moins voisines de 100°.

« En outre, si on tient compte du fait que les textiles ont des propriétés basiques ou acides, que toutes les matières colorantes et tous les mordants sont des acides, des bases ou des sels, c'est-à-dire des électrolytes, et que, d'autre part, l'eau, milieu dans lequel s'effectue la teinture, a un grand pouvoir de dissociation électrolytique, on voit l'influence de l'ionisation dans la teinture des textiles. »

MM. MOREL et CHAVASSIEU signalent la réaction que donne le méta-dinitrobenzène en solution alcoolique, en présence d'alcali, sur des solutions aqueuses des hydrates de carbone les plus intéressants. Avec les hydrates de carbone réducteurs, ce réactif donne une coloration violette dont la rapidité d'apparition varie avec la concentration de la solution en sucre et en alcali. En se plaçant dans des conditions de concentrations identiques, cette réaction permet de reconnaître le fructose au milieu des sucres aldéhydiques par la rapidité avec laquelle la réaction se produit.

Cette réaction a les mêmes avantages (netteté et généralité) et le même inconvénient (manque de spécificité) que toutes les autres réactions employées pour caractériser les sucres réducteurs.

L'acide urique, les cétones, les aldéhydes donnent aussi cette réaction.

Dans des conditions bien déterminées, cette réaction peut devenir quantitative.

MM. SEYEWETZ et POIZAT ont cherché à établir un appareil continu pour la préparation de l'oxygène pur, permettant d'obtenir ce gaz sous pression suffisamment constante pour dispenser de l'emploi d'un gazomètre.

Ils ont utilisé, dans ce but, la décomposition de l'eau oxygénée par diverses substances.

L'action d'un catalyseur, comme le bioxyde de manganèse (utilisé dans un appareil continu analogue à ceux que l'on emploie dans la préparation de l'hydrogène) n'a pas permis à MM. Seyewetz et Poizat d'obtenir un dégagement d'oxygène régulier quelles que soient les conditions qu'ils aient réalisées. Par contre, ils ont obtenu de très bons résultats par l'action du permanganate de potassium sur l'eau oxygénée.

C'est en milieu acide que la décomposition a lieu le plus régulièrement et donne le meilleur rendement. On peut indifféremment faire tomber le permanganate dans l'eau oxygénée ou opérer de la façon inverse, pourvu que la liqueur tombant dans l'autre soit la plus dense des deux solutions, ce que l'on réalise en l'additionnant d'une quantité convenable d'acide sulfurique.

MM. Seyewetz et Poizat emploient un appareil composé d'un flacon contenant une solution d'eau oxygénée à 10 volumes. Ce flacon est muni d'un bouchon percé de trois trous : l'un est traversé par un entonnoir à robinet, renfermant la solution de permanganate additionnée d'acide sulfurique ; un autre porte le tube

à dégagement et le troisième est traversé par un siphon permettant, soit de vidanger l'appareil, soit d'y renouveler la provision d'eau oxygénée.

Le tube du siphon est soudé dans l'intérieur du flacon pour que le permanganate s'échappant du tube de l'entonnoir à robinet coule le long de ce tube et non goutte à goutte.

On emploie pour 500 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes 500 cc. de solution à 5 0/0 de permanganate additionnée de 50 cc. d'acide sulfurique concentré.

On obtient ainsi pratiquement environ 9^l,500 d'oxygène (soit le double de la quantité contenue dans l'eau oxygénée).

Le gaz recueilli est sensiblement pur; il ne renferme que de petites quantités de chlore (provenant de l'acide chlorhydrique renfermé dans l'eau oxygénée) qu'on élimine par lavage dans la potasse.

L'appareil est autorégulateur. Il a donné de très bons résultats dans les combustions organiques.

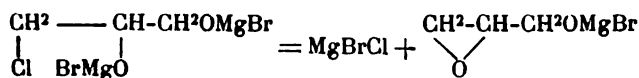
SÉANCE DU 25 JANVIER 1907.

Présidence de M. VIGNON.

M. GRIGNARD a montré antérieurement que l'action des composés organomagnésiens sur l' α -monochlorhydrine glycérique donne lieu à un phénomène de transposition et qu'on obtient principalement

des glycols de la forme $\text{R}-\overset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{C}}(\text{OH})}-\text{CH}^2\text{OH}$. Pour élucider le méca-

nisme de cette transposition, M. Grignard a étudié la réaction interne qui se produit par l'action de la chaleur sur le complexe $\text{Cl}.\text{CH}^2-\text{CH}(\text{OMgBr})-\text{CH}^2\text{OMgBr}$, obtenu dans la première phase de la synthèse précédente et qu'il a préparé spécialement en faisant réagir exactement 2 mol. de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ sur 1 mol. de monochlorhydrine, puis chauffé pendant 24 heures au bain-marie, en présence de toluène sec. On aurait pu s'attendre à obtenir du glycide engendré de la manière suivante :



et que le traitement par l'eau aurait transformé en glycérine. Il

n'en est rien et il n'a été possible, après hydrolyse de l'opération précédente, d'isoler autre chose que de l'acétol qui a été caractérisé en solution aqueuse par ses propriétés réductrices, par sa phénylhydrazone, fusible à 100-101°, et par son osazone, fusible à 148°.

La réaction interne a donc donné :



La réaction normale des organomagnésiens sur ce dérivé acétolique conduit bien d'ailleurs aux glycols primaires-tertiaires observés, conformément aux expériences de M. Kling.

MM. A. MOREL et H. CHAVASSIEU exposent le principe d'un procédé de dosage colorimétrique, de l'acide urique et des corps puriques.

1° L'acide urique et les autres corps puriques, doués, comme on le sait, de propriétés réductrices, donnent avec le métadinitrobenzène en solution fortement alcaline une coloration pourpre très intense.

2° L'intensité de la coloration donnée par les corps puriques est fonction :

- a) De la concentration de ces corps puriques ;
- b) De la concentration en alcali (soude ou potasse) ;
- c) De la concentration en métadinitrobenzène et du temps écoulé depuis le début du mélange.

3° Cette coloration disparaît si le mélange est agité à l'air pendant quelques minutes. Pour obvier à ces inconvénients, on met le mélange à l'abri de l'oxygène en le couvrant d'une couche d'huile de vaseline.

4° Pour des mélanges de même concentration en acide urique, de même concentration en soude et en métadinitrobenzène, on obtient, au bout du même temps, des colorations d'intensités égales spécifiques du titre en acide urique.

5° Si l'on fait varier seulement la concentration de l'acide urique, on obtient une série de colorations dont l'intensité, variant depuis le rose jusqu'au pourpre foncé, est caractéristique du titre du mélange correspondant.

6° En imitant ces colorations avec des matières colorantes, les auteurs ont obtenu une échelle colorimétrique stable permettant le dosage rapide de l'acide urique.

MM. L. MEUNIER et E. DESPARMET exposent les résultats de leurs recherches relatives à l'emploi de l'amidure de sodium en chimie organique.

Ils ont constaté :

1° Que l'amidure de sodium réagissait sur certains dérivés polyhalogénés des carbures en éliminant une molécule d'hydride par molécule d'amidure. C'est ainsi, par exemple, que le bibromure d'éthylène donne de l'acétylène ; de même, l'amidure de sodium, réagissant sur un mélange d'aniline et de chloroforme, fournit de la phénylcarbylamine au même titre que la potasse alcoolique.

2° L'amidure de sodium s'adapte parfaitement bien, dans certains cas, pour l'obtention de dérivés sodés ; c'est le cas de l'aniline, de la diphénylamine, du diazoamidobenzène, du malonate d'éthyle.

3° L'amidure de sodium réagit sur l'aldéhyde ordinaire en fournissant un mélange du sel de sodium de l'éthylidèneimine, d'aldéhydate d'ammoniaque et de soude.

M. E. BARRAL présente des microphotographies montrant le processus de cristallisation du picrate d'arginine. En laissant refroidir une solution aqueuse de picrate d'arginine, le liquide se trouble ; il se sépare des petites gouttelettes formant des plages jaunes dans une préparation microscopique. Au bout de 24 heures, on voit se former autour de chacune de ces plages des filaments excessivement fins qui s'allongent très lentement, pour aboutir, au bout de quelques jours, à la formation d'aiguilles très fines, irradiées autour d'un centre, lorsque la cristallisation et la solidification sont complètes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 35. — Sur la réduction de l'oxyde de chrome par le bore et la préparation des composés définis CrB et Cr^3B^2 ; par M. BINET DU JASSONNEUX.

H. Moissan (1) a indiqué qu'en chauffant au four électrique du bore avec du chrome dans un creuset de charbon, on obtenait une fonte très dure contenant des cristaux.

MM. Tucker et Moody (2), en répétant cette expérience, ont préparé une fonte à cassure conchoïdale, dans laquelle ils ont trouvé 82 0/0 de chrome. Ils ont admis qu'elle constituait le borure défini CrB qui contient 82.6 0/0 de métal.

Enfin, MM. Wedekind et Fetzer (3) ont indiqué sommairement qu'ils avaient obtenu le composé CrB bien cristallisé par le procédé aluminothermique. D'après eux, ce composé présenterait une grande résistance aux agents chimiques.

Les fontes de chrome borées, préparées au four électrique dans des creusets de charbon, sont toujours carburées; lorsqu'on les traite, après porphyrisation, par l'acide chlorhydrique étendu, elles se dissolvent en partie et le résidu est constitué par une fonte carburée ne contenant plus de bore.

Si on opère dans des creusets ou des nacelles de magnésie, il devient possible de préparer des fontes entièrement solubles dans l'acide chlorhydrique, en réduisant l'oxyde de chrome par le bore. Après une minute et demie ou deux minutes de chauffe dans le four électrique à creuset, avec un courant de 400 ampères sous 100 volts, on obtient des fontes qui, même lorsque le bore est en proportion juste suffisante pour la réduction de l'oxyde, ne contiennent jamais plus de 95 0/0 de métal; un essai d'affinage avec de l'oxyde n'élimine pas entièrement le bore et donne un métal brûlé. Lorsque la proportion de bore augmente, on doit augmenter la durée de la chauffe, qui peut être portée jusqu'à trois minutes.

(1) H. MOISSAN, *C. R.*, 1894, t. 119, p. 185.

(2) TUCKER et MOODY, *Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 14.

(3) WEDEKING et FETZER, *Chem. Zeit.*, 1905, n° 98.

Au voisinage d'une teneur de 7 0/0 en bore, les fontes obtenues possèdent une structure cristalline très nette et semblent formées de lamelles enchevêtrées; leur cassure présente de larges faces planes. Au-dessus de cette teneur, l'aspect cristallin disparaît, le grain des fontes devient de plus en plus fin et leur cassure prend un aspect conchoïdal. Leur densité varie de 6.8 (7 0/0 de bore) à 6.1 (17.4 0/0). Enfin, si le mélange chauffé contient un grand excès de bore, on obtient seulement, dans les conditions précédemment décrites, une masse métallisée, friable, qui contient, avec du bore non combiné, un peu de borure de carbone (ce corps se forme seulement dans l'action des gaz carbonés du four sur le bore en excès à la température très élevée que l'on obtient lorsque la chauffe se prolonge un peu).

Pour obtenir la fusion, il faut alors porter l'intensité du courant à 500 ampères pendant trois ou quatre minutes.

Les fontes ainsi préparées n'ont pas une composition invariable et contiennent un peu moins de bore que le borure défini CrB , qui représente la limite de saturation du chrome par le bore dans les conditions de ces expériences.

Propriétés chimiques. — Toutes ces fontes sont attaquées par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique, avec formation d'acide borique, plus vivement à chaud qu'à froid. L'acide azotique, même concentré et chaud, est sans action sur elles, ainsi que les solutions alcalines. Le chlore les attaque avec incandescence au-dessous du rouge naissant; l'action n'est jamais complète. Il se forme un mélange de protochlorure et de sesquichlorure de chrome qui protège le résidu; ce dernier peut être facilement isolé par un lavage à l'eau, la présence du protochlorure de chrome rendant soluble le chlorure chromique.

Le gaz chlorhydrique les attaque dans les mêmes conditions, mais sans incandescence; il se dégage de l'hydrogène et il ne se forme que du protochlorure de chrome. Elles sont oxydées avec une vive incandescence par les alcalis ou les carbonates alcalins fondus.

Analyse. — Lorsque l'étude préalable de la fonte a montré qu'elle contenait un peu de borure de carbone, un poids déterminé de fonte porphyrisée est dissous dans l'acide chlorhydrique, à chaud, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le borure de carbone est recueilli sur un filtre taré. La solution est introduite dans le ballon de l'appareil décrit par H. Moissan pour

le dosage du bore (1). Après séparation de l'acide borique par distillation avec l'alcool méthylique, le bore est dosé par la méthode volumétrique de Jones, modifiée par Stock (2). Le chrome est dosé à l'état d'oxyde après précipitation par l'ammoniaque.

Lorsque la fonte ne contient pas de borure de carbone, on abrège l'attaque en oxydant la prise d'essai dans un creuset de platine au rouge sombre par le mélange des carbonates alcalins additionné d'un peu d'azotate de potassium : après refroidissement, le mélange de chromates et de borates alcalins, repris par l'eau, est introduit dans l'appareil à distillation, évaporé à sec et traité par l'acide chlorhydrique.

La séparation et le dosage de l'acide borique et de l'oxyde de chrome se font comme précédemment.

Séparation des composés définis Cr^3B^3 et CrB . -- Afin de reconnaître et de séparer les composés définis qu'elles pouvaient contenir, les fontes de chrome ont été étudiées de la façon suivante :

Des échantillons présentant respectivement des teneurs en bore de 4.9, 6.1, 6.8, 7, 7.8, 10.3, 10.7, 10.9 et 11.6 0/0 ont été soumis, après porphyrisation, à des traitements par l'acide chlorhydrique dilué. L'attaque se poursuit jusqu'à dissolution complète et l'on constate, au cours de celle-ci, que le résidu contient moins de bore que la fonte initiale. Ces fontes ne sont donc pas homogènes : l'examen au microscope d'une surface polie montre qu'elles sont constituées par deux milieux différents ; l'un d'eux, qui présente une teinte plus foncée que l'autre, relativement rare dans la fonte à 4.9 0/0, devient prédominant dans la fonte à 10.7. Il forme des cristaux microscopiques dans la fonte à 6.1, de plus en plus grands dans les fontes à 7 et à 10.7, auxquelles il donne une structure feuilletée que des plans de clivage accusent extérieurement. Un polissage-attaque à l'acide chlorhydrique dilué montre qu'il est plus attaquable que le second milieu, de couleur plus claire, non cristallisé, et qui lui sert de ciment. La fonte à 11.6 est presque homogène.

L'action du gaz chlorhydrique au-dessous du rouge sombre est inverse de celle de la solution ; le résidu de l'attaque des fontes porphyrisées est plus riche en bore que le produit initial. Les

(1) H. MOISSAN, *C. R.*, t. 116, p. 1087.

(2) A. STOCK, *C. R.*, t. 130, p. 516.

cristaux précédents sont isolés de leur ciment et les fontes, dont la teneur dépasse 7 0/0, laissent un résidu de composition fixe.

Plusieurs analyses effectuées par la méthode indiquée plus haut, sur des produits provenant de diverses préparations, ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Théorie pour Cr^3B^3 .
B 0/0.....	11.9	12.1	12.2	12.2	12.4	12.6	12.3
Cr 0/0.....	87.4	87.4	87.7	87.5	"	87.2	87.7

Ces produits ont été refondus, dans une nacelle de magnésie, au four électrique à tube ; l'homogénéité du lingot obtenu et la fixité de sa composition, après plusieurs attaques partielles, ont confirmé l'existence d'un composé défini répondant à la formule Cr^3B^3 .

Propriétés du borure Cr^3B^3 (densité : 6.7 à 15°). — Chauffé légèrement, il brûle dans le fluor ; le chlore l'attaque au-dessous du rouge sombre, ainsi que le gaz chlorhydrique. Le soufre à l'ébullition le transforme partiellement en un mélange de sulfure de bore et de sulfures de chrome ; l'azote est sans action au rouge blanc. Les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent entièrement à chaud. L'acide azotique et les solutions alcalines ne l'attaquent pas. Il est oxydé avec incandescence par les alcalis ou les carbonates alcalins fondus.

Les fontes de chrome dont la teneur en bore dépasse 12 0/0, perdent tout aspect cristallin. L'examen des surfaces polies montre que l'homogénéité atteinte au voisinage de 11 0/0 disparaît. Dans un milieu teinté de gris, d'abord prédominant, on voit apparaître un second milieu plus blanc, qui augmente avec la teneur en bore et dans lequel se remarquent des inclusions de plus en plus nombreuses de borure de carbone noir.

L'action de l'acide chlorhydrique étendu ou du gaz chlorhydrique au-dessous du rouge laisse des résidus contenant un peu plus de bore que le produit initial, sans présenter une composition constante ; au voisinage d'une teneur de 16 0/0, le premier milieu disparaît presque complètement et ne forme plus que les joints entre les grains du second. Un traitement par le gaz chlorhydrique ou le chlore au-dessous du rouge permet alors d'obtenir à l'état de pureté le composé de saturation CrB . Lorsqu'on essaie de dépasser cette teneur par des essais de fusion avec un excès de bore au four électrique, il se produit seulement du borure de carbone qui se dissout dans la fonte en quantité notable.

Plusieurs préparations ont donné les résultats analytiques suivants, déduction faite du léger résidu de borure de carbone séparé après dissolution de la prise d'essai dans l'acide chlorhydrique :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour CBr.
Bore 0/0.....	17.3	17.2	16.9	17.1	17.4
Chrome 0/0.....	82.5	82.5	82.8	82.4	82.6

Propriétés du borure CrB (densité : 6.1 à 15°). — Les propriétés chimiques sont très voisines de celles du borure Cr^3B^2 ; il est, en général, plus facilement attaquant : il prend feu, à froid, dans le fluor ; le soufre à l'ébullition l'attaque complètement ; dans l'azote au rouge blanc, il se transforme superficiellement en foisonnant en une masse d'un noir grisâtre qui dégage de l'ammoniac sous l'action de la potasse fondue.

En résumé, les fontes de chrome borées, non carburées, contiennent deux composés définis, Cr^3B^2 et CrB, qui se dissolvent respectivement dans un milieu moins riche en bore et qui ne peuvent être isolés à l'état de pureté que dans les fontes à peu près homogènes dont la composition est voisine de la leur.

Depuis la publication des recherches précédentes dans les *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* (1), MM. Wedekind et Fetzer (2) ont cru pouvoir affirmer que le borure de chrome n'avait pas encore été étudié comme composé défini. Ils ont décrit, comme borure de chrome, un composé préparé par voie aluminothermique dans des creusets de Hesse, brasqués à l'alumine, et qui n'a pu être attaqué après porphyrisation que par le bioxyde de sodium à chaud. Il serait intéressant de rechercher si l'on obtient un produit doué d'une telle inaltérabilité dans un creuset formé d'alumine ou de magnésie, rigoureusement exemptes de l'oxyde de fer et des silicates habituellement employés comme agglomérants, avec de l'oxyde de chrome et de l'aluminium purs.

(Travail fait au laboratoire de H. Moissan, à la Sorbonne.)

N° 36. — Sur la combinaison du bore avec le molybdène au four électrique ; par M. BINET du JASSONNEIX.

H. Moissan (3), en chauffant au four électrique dans un creuset de charbon le molybdène avec du bore amorphe pur, a obtenu une fonte blanche très dure, dans laquelle se trouvaient des géodes tapissées de cristaux prismatiques.

(1) BINET DU JASSONNEIX, *C. R.*, 1906 t. 143, p. 897 et 1149.

(2) WEDEKIND et FETZER, *Berichte* 1907, I, p. 297.

(3) H. MOISSAN. *C. R.*, t. 120, 1895, p. 1320.

MM. Tucker et Moody (1), en réduisant l'oxyde de molybdène par le charbon au four électrique, et en chauffant dans les mêmes conditions le métal obtenu avec du bore, ont préparé une fonte à cassure cristalline contenant 86 0/0 de molybdène. Ils ont admis l'existence du composé défini Mo^3B^4 qui contiendrait 86,7 0/0 de molybdène et 13,3 0/0 de bore.

Le molybdène fondu au four électrique attaque vivement les creusets de charbon, et les fontes préparées dans les conditions précédentes, toujours carburées, peuvent devoir leur aspect cristallin à la présence des carbures Mo^3C et MoC dont l'un contient 88 0/0 de molybdène.

Si l'on évite tout contact du molybdène avec le charbon, en opérant dans des creusets ou des nacelles de magnésie, on obtient des résultats différents des précédents, soit par la réduction du bioxyde, soit par la combinaison directe du bore et du molybdène pur.

On peut ainsi préparer avec des courants variant de 400 à 500 ampères sous 100 volts, en 2 ou 3 minutes, le molybdène pur, malléable, ou des fontes non carburées contenant jusqu'à 20 0/0 environ de bore. Pour dépasser cette teneur, l'intensité du courant doit être portée jusqu'à 500 et 600 ampères pendant 4 ou 5 minutes ; mais à la température élevée que l'on obtient ainsi, l'atmosphère du four, riche en oxyde de carbone et en anhydride carbonique, agit sur le bore en excès ; il se forme du borure de carbone que l'on retrouve dissous dans les fontes, et de l'acide borique qui facilite la fusion des creusets de magnésie.

L'aspect et les propriétés des fontes obtenues varient progressivement avec leur teneur en bore. Le molybdène pur fondu est inalléable et possède une densité de 9 ; les fontes contenant jusqu'à 20 0/0 de bore sont blanches et cassantes ; leur densité s'abaisse jusqu'à 6,5 et les plus dures d'entre elles rayent le quartz. Au-dessus de 20 0/0, les fontes perdent progressivement leur apparence métallique ; elles prennent un aspect ardoisé avec une couleur gris bleuâtre, leur densité s'abaisse et leur dureté s'élève jusqu'à rayer la topaze mais non le rubis. Il a été possible de préparer une fonte contenant 45 0/0 de bore dont la densité n'est plus que de 3,3 et qui avait dissous 15,8 0/0 de borure de carbone. Cette teneur n'a pu être dépassée, la formation de borure de carbone et la fusion du creuset ne permettant pas d'atteindre la fusion de mélanges contenant davantage de bore.

(1) TUCKER et MOODY, *J. chem. Soc.*, t. 81, p. 14, 1902.

Toutes les fontes ainsi obtenues paraissent homogènes à l'œil nu ; leur cassure, à grain très fin, est quelquefois conchoïdale ; dans aucun échantillon on ne rencontre de cristaux apparents ; elles ne contiennent ni graphite, ni carbone combiné autrement que sous forme de borure de carbone.

Elles ne sont attaquées ni par l'acide chlorhydrique concentré ou étendu, à chaud ou à froid, ni par les solutions alcalines. L'acide azotique étendu les dissout lentement à froid, rapidement à chaud ; l'acide concentré les attaque vivement à froid. Elles sont oxydées par les alcalis et les nitrates alcalins fondus.

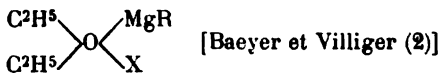
Analyse. Un poids déterminé de la fonte concassée est dissous dans l'acide azotique au 1/5 ; le résidu de borure de carbone, lorsqu'il y en a, est pesé sur filtre taré ; l'acide borique est séparé par distillation avec de l'alcool méthylique, puis dosé par la méthode volumétrique de Stock (1). L'acide molybdique redissous dans l'ammoniaque est précipité par l'acétate de plomb en solution acétique ; le molybdate de plomb est calciné et pesé.

— Des fontes à 2, 5,3, 8,7, 12,9, 17,2 21,1, 22,5, 22,8, 29,8, 30,4, 34,3, 34,7, 39,8, et 45,6 0/0 de bore, ont été préparées et étudiées, sans qu'il se rencontrât de combinaison cristallisée, et sans qu'aucun traitement chimique permit d'isoler un composé défini.

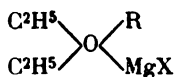
(Travail fait au Laboratoire de H. Moissan, à la Sorbonne.)

N° 37. — Sur la constitution des combinaisons amino et éthéro-organomagnésiennes, par M. V. GRIGNARD.

On sait qu'à la suite de ses importantes recherches sur les organomagnésiens, Tschelinzeff a pu conclure que les amines tertiaires jouaient vis-à-vis de ces composés organométalliques le même rôle que les éthers oxydés, l'azote trisubstitué pouvant, comme l'oxygène lui-même et avec plus de facilité encore, manifester deux valences supplémentaires qui permettent la copulation de l'organomagnésien. Les constitutions de ces deux groupes de complexes doivent donc être parallèles et pourront être représentées par l'un des deux types :



ou



(1) A. STOCK. *C. R.*, t. 130, p. 516.

(2) *D. ch. G.*, 1902, p. 1201.

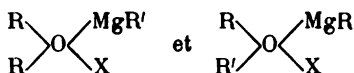
que j'ai proposé à la suite de mes recherches sur l'oxyde d'éthylène (1).

Tschelinzeff s'est prononcé depuis longtemps déjà en faveur de la première formule et il avait annoncé, il y a plus d'un an (2), qu'il donnerait l'interprétation de la réaction de l'oxyde d'éthylène sans modifier la formule de Baeyer. C'est l'attente de cette explication qui m'a empêché de présenter plus tôt la défense de ma formule et de répondre, en leur temps, aux arguments invoqués

par Blaise (3) à l'appui de la formule, $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \searrow \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{MgR} \\ \nearrow \text{X} \end{array}$, pour les amino-magnésiens.

La note récente de Tschelinzeff, parue aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences (4), bien que n'apportant pas encore l'interprétation promise, m'oblige cependant à intervenir dans le débat.

Pour le savant russe, la formule de Baeyer permet de concevoir des isoméries



tandis que d'après la mienne, la combinaison du magnésien RMgX à $\begin{array}{c} R \\ R \end{array} \searrow \text{O}$ serait identique à celle de RMgX avec $\begin{array}{c} R \\ R' \end{array} \searrow \text{O}$.

C'est, à mon avis, sacrifier un peu trop à la magie des figurations très imparfaites que sont nos formules planes, car il ne fait, je crois, de doute pour personne que les deux valences supplémentaires de l'oxygène sont différentes de ses deux valences normales et que, par conséquent, il ne saurait être question d'identité entre les deux combinaisons dont je viens de parler, quelle que soit d'ailleurs la formule qu'on leur attribue.

Il en est encore de même pour les deux valences supplémentaires de l'azote et ceci répond à la première objection de Blaise

qui, en considérant la formule, $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \searrow \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \nearrow \text{MgI} \end{array}$, déclare qu'« il est

impossible de comprendre que ce soit toujours l'alcoyle de l'iode employé qui intervienne dans les réactions ultérieures et non pas un des CH^3 de la diméthylaniline, puisque ces alcoyles sont tous

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1903, p. 944.

(2) *D. ch. G.*, 1906, p. 779 (Note).

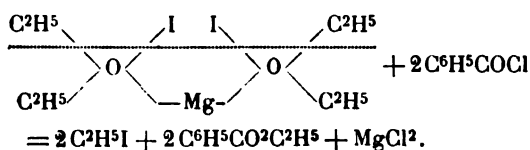
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1906, p. 93.

(4) *C. R.*, 1907, t. 144, p. 88.

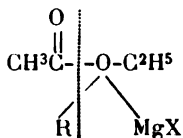
fixés de la même manière sur l'atome d'azote. » En réalité, dans les deux cas, par suite de la nature spéciale des valences supplémentaires, le processus de scission est, en général, exactement l'inverse de celui de conjugaison.

Cela ne veut pas dire que dans certains cas et sous l'influence d'actions particulières, il ne pourra pas se produire des permutations entre les valences de l'un et l'autre systèmes, analogues à celles que nous constatons, par exemple, avec les iodures ou les hydrates d'ammoniums quaternaires.

Et c'est, en effet, ce qui arrive. M. Blaise, lui-même, nous a donné un exemple de ces permutations dans son intéressante étude de l'éthéro-iodure de magnésium (1) qui se dédouble sous l'action du chlorure de benzoyle en iodure d'éthyle et éthylate de magnésium :



L'auteur a remarqué également que les éthers oxydes aliphatiques d'un poids moléculaire plus élevé, le formal diéthylique, l'acétate d'éthyle, déplacent l'oxyde d'éthyle de la combinaison précédente. Il est vraisemblable que ces différences relatives de basicité des divers composés oxygénés se reproduisent vis-à-vis des organomagnésiens. Si donc nous faisons réagir un éther-sel, comme l'acétate d'éthyle, sur un éthéro-organomagnésien, l'oxyde d'éthyle va être déplacé et nous obtiendrons, en ne nous occupant pas pour l'instant de la réaction du groupement CO, qui peut précéder ou suivre celle que nous examinons :

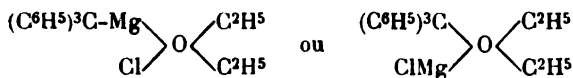


qui va se scinder, comme nous le savons, en donnant $\text{C}^2\text{H}^5\text{O.MgX}$ et $\text{CH}^3\text{CO.R}$. Il y a donc eu permutation d'une valence supplémentaire (MgX) avec une normale (CH^3CO).

Un exemple absolument topique du même phénomène nous est offert par la curieuse synthèse du triphénylcarbinol qui vient

(1) *C. R.*, 1904, t. 139, p. 1211.

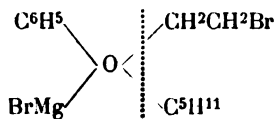
d'être réalisée par Schmidlin (1). Ce savant a découvert qu'en préparant dans un courant d'hydrogène le magnésien du triphénylchlorométhane, avec de l'éther contenant une trace d'humidité et en décomposant par l'eau acidulée, toujours à l'abri de l'oxygène de l'air, on obtient cependant du triphénylcarbinol avec un rendement presque quantitatif. Quel que soit le rôle de la trace d'humidité dans cette réaction, il ne semble pas que l'oxygène (et c'est aussi l'avis de l'auteur) puisse être pris ailleurs qu'à l'éther-oxyde, car avec l'une ou l'autre formule



l'hydrolyse finale ne paraît pouvoir conduire qu'à l'hydrocarbure et non à l'alcool. Mais ceci admis, on voit immédiatement que, dans la seconde formule seule, l'oxygène occupe la position convenable pour la formation du triphénylcarbinol. Il y a donc eu, ici, transposition complète et les deux valences supplémentaires se sont substituées aux valences normales.

Que deviennent les deux groupements C^2H^5 ainsi détachés ? Se soudent-ils pour donner du butane ou engendrent-ils un mélange d'éthylène et d'éthane ? La question n'est pas complètement résolue. La première hypothèse semblerait la plus naturelle par comparaison avec les cas précédents.

Cependant, je dois rappeler qu'en étudiant l'action des organomagnésiens aliphatiques sur le bromophénétol (2), qui donne lieu à une permutation analogue aux précédentes, avec formation de phénol,



je n'ai pu trouver ni bromure d'isoheptyle, ni dodécane qui aurait résulté de l'action d'un excès de $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{MgBr}$ sur $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{Br}$.

Et il ne faut pas oublier non plus qu'en décomposant par la chaleur, à la pression ordinaire, l'éthéro-bromure d'éthylmagnésium, je n'ai pas obtenu de butane, mais seulement un mélange d'éthylène et d'éthane (3). N'ayant pas, à cette époque, les mêmes notions que maintenant sur la constitution oxonium de ces combi-

(1) *D. ch. G.*, 1906, p. 628, 4183.

(2) *C. R.*, 1904, t. 138, p. 1048.

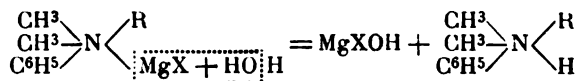
(3) *Thèse de Doctorat*, Lyon 1901, p. 16.

naisons, introduite l'année suivante par Baeyer, j'essayai d'expliquer la réaction observée sans y faire participer l'éther, mais il est beaucoup plus vraisemblable que nous nous trouvons, pour une partie de la réaction tout au moins, en présence d'un phénomène de transposition analogue au précédent.

Ainsi la formule de Grignard permet aussi bien que celle de Baeyer de concevoir l'existence d'isomères ; elle permet en outre de prévoir la possibilité de transpositions qui se produisent, en effet, dans des cas particuliers, et elle en fournit l'explication la plus simple.

Un autre grief formulé par Blaise contre ma formule des aminomagnésiens, c'est que « par l'action de l'eau, elle devrait donner, non un carbure, mais un hydrate d'ammonium. »

Cette affirmation est en contradiction complète avec ce que nous savons du processus habituel d'hydrolyse des composés organomagnésiens. La formule incriminée donnera en effet :



hydrure d'ammonium instable qui se dédouble en régénérant l'amine et l'hydrocarbure prévu.

Le dernier argument de Blaise est que les iodures d'ammonium aliphatiques ne réagissent pas sur le magnésium. J'ai essayé la même réaction, sans plus de succès d'ailleurs, sur l'iodure de phényltriméthylammonium. Mais y a-t-il bien lieu de s'étonner de ce résultat et peut-on comparer un éther halogéné à un iodure d'ammonium ? Le radical ammonium quaternaire est, comme on sait, très fortement positif, comparable aux métaux alcalins, et il est, par suite, assez naturel que le magnésium ne soit pas apte à le séparer de l'atome d'halogène auquel il est soudé. Cela ne prouve rien sur le mode de fixation de RMgX . Remarquons en passant que cette indifférence des iodures d'ammoniums quaternaires vis-à-vis du magnésium paraît contredire l'hypothèse de Tschelinzeff (1) qui admet que l'éther-oxyde ou l'amine tertiaire, exerce une action dissociante sur l'éther halogéné en donnant

$$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{array} \text{O} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{X} \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array} \text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{X} \end{array} \quad \text{sur lequel réagit ensuite le magnésium (2).}$$

(1) *D. ch. G.*, 1905 p. 4534.

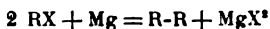
(2) Le rôle des halogénures de magnésium et particulièrement de l'iodure comme catalyseurs dans la formation des organomagnésiens permet peut-être

A défaut de faits positifs pour défendre la formule de Baeyer, Tschelinzeff invoque les analogies. Il entend sans doute par là que dans les combinaisons oxonium ou ammonium que nous connaissons déjà, on voit constamment l'halogène soudé directement à l'oxygène ou à l'azote. Cela tient à ce que dans la fixation d'un éther halogéné ou d'un acide halogéné sur deux valences supplémentaires, c'est l'halogène qui constitue le radical électronégatif. En est-il de même avec les organomagnésiens ?

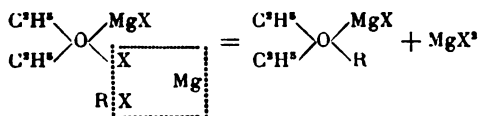
Si l'on examine toutes les réactions auxquelles peuvent donner lieu ces composés, y compris leur fixation sur certaines doubles liaisons, on constate qu'ils se scindent toujours en R et MgX et l'on est amené à conclure avec Abegg (1) que c'est MgX qui constitue le radical positif, tandis que le résidu organique, contrairement à son rôle habituel, joue ici celui de radical négatif. Dans ces conditions, il devient absolument normal que, pour se fixer sur l'oxygène ou l'azote basiques, l'organomagnésien se scinde encore de la même manière.

Enfin pour terminer, il n'est peut-être pas inutile de rappeler que toutes les réactions des organomagnésiens s'interprètent facilement avec la formule que j'ai proposée, tandis que la formule de Baeyer n'a pas permis jusqu'ici de donner une explication simple et même, pourrais-je dire, une explication quelconque, de la réaction présentée par l'oxyde d'éthylène ; l'interprétation est au contraire immédiate avec ma formule (2), et elle a été adoptée

d'expliquer cette formation de la manière suivante. Dans une première phase, en l'absence de tout catalyseur, on a d'abord :



MgX² se fixe sur l'éther, et commence alors immédiatement la seconde réaction, plus facile sans doute que la première :



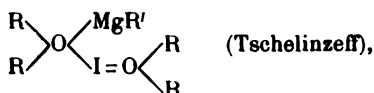
Le catalyseur est ainsi constamment régénéré. Il semble résulter des recherches de Tschelinzeff principalement, que, pour jouer le rôle de catalyseur, MgX² a besoin d'un support, comme un éther oxyde ou une amine tertiaire. On peut donc se demander, lorsqu'on réalise la formation d'un organomagnésien en présence d'une petite quantité de l'un ou de l'autre de ces corps, si MgX² ne déplace pas RMgX de sa combinaison étherée ou aminée. Il serait sans doute assez facile de trancher cette question par voie calorimétrique.

(1) *D. ch. G.*, 1905, p. 4112.

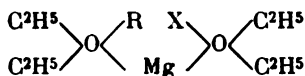
(2) *C. R.*, t. 136, p. 1260 ; *Bull.*, 1903, p. 944.

dans des cas analogues par Freund (1) et par Guyot et Catel (2). Tschelinzeff, il est vrai, met ce cas à part en déclarant qu'il est susceptible de diverses interprétations (3). C'est insuffisant comme démonstration.

Il y aurait peut-être lieu aussi de se préoccuper du rôle et de la place dans la molécule éthéro-organomagnésienne de la deuxième molécule d'éther dont Tschelinzeff a démontré la présence par ses mesures calorimétriques et analytiques (4). Faut-il admettre avec l'auteur précédent que cette seconde molécule d'éther est fixée sur l'halogène qui devient trivalent



ou bien doit-on faire dériver directement la formule du diéthéro-magnésien de celle adoptée par Zelinsky, puis par Blaise, pour le diéthéro-iodure de magnésium, ce qui donnerait :



et ramènerait, en apparence, à la formule de Baeyer ? La question me paraît être secondaire pour le moment, car il ne semble bien y avoir qu'une seule molécule d'éther fondamentale, au point de vue réactionnel, dans la molécule éthéro-organomagnésienne, et c'est, à mon avis, celle dont l'atome d'oxygène est en relation directe, d'une part, avec le radical organique et, d'autre part, avec le résidu minéral.

(Lyon, 13 février 1907).

N° 38. — Action de l'acétate mercurique en solution dans l'acide acétique cristallisable sur les acides gras à liaisons éthyléniques ; par M. Alexandre LEYS.

Les acides gras non saturés et leurs éthers se dissolvent facilement dans l'acide acétique cristallisable. Quand celui-ci renferme en outre de l'acétate mercurique en solution et que l'on élève la

(1) *D. ch. G.*, 1905, p. 3234.

(2) *Bull.*, 1906, p. 1126.

(3) *C. R.*, 1907 t. 144, p. 88. — La note des *C. R.*, porte « l'oxyde de méthyle » ; c'est évidemment un lapsus ou une erreur typographique.

(4) *D. ch. G.*, 1906, p. 773.

température, une attaque se produit et ne tarde pas à se manifester par une production abondante d'acétate mercurieux le brunissement du liquide.

Dans un travail antérieur, nous avons déjà signalé ces phénomènes à propos de l'acide oléique et de l'oléine (1). Depuis, nous avons généralisé nos observations et reconnu qu'elles s'appliquent à tous les acides de cette nature, ainsi qu'à leurs éthers.

Dans l'étude qui va suivre, nous avons eu pour but de rechercher la raison de ces réactions et d'en expliquer le mécanisme.

Rappelons avant tout la préparation du milieu réagissant.

On prend de l'acide acétique cristallisable ayant un point de fusion voisin de 15° centigrades. Dans 100 cc. de cet acide, on introduit 3 à 4 gr. d'oxyde mercurique et l'on chauffe doucement. Bien avant l'ébullition, la dissolution est complète. On arrête aussitôt le feu, laisse reposer et filtre pour l'usage.

Les attaques se font dans des fioles coniques à large ouverture, d'une contenance de 250 cc., fermées d'un liège traversé par un tube en forme de serpentín de longueur suffisante pour condenser les vapeurs acétiques et permettre au milieu de conserver toujours son volume.

Pour étudier un corps non saturé, on l'introduit dans la fiole avec une certaine quantité de liqueur acétique et l'on chauffe un temps variable sur une ~~plaque~~ plaque chauffante en amiante. On retire le feu et, par refroidissement, il se dépose de l'acétate mercurieux qui vient s'ajouter à celui qui a pu se séparer pendant la durée de l'ébullition.

Si le milieu vient à s'appauvrir trop fortement en acétate mercurique, l'acétate mercurieux formé noircit, car, ainsi que nous l'avons déjà reconnu (2), ce sel en suspension dans une liqueur bouillante n'est stable qu'en présence d'un excès d'acétate mercurique.

L'acétate mercurieux peut même disparaître complètement, si l'ébullition se prolonge, pour faire place à du mercure. C'est ce que l'on observe quand la quantité d'acide non saturé est trop forte pour le mercure en solution dans le milieu.

Il y a donc des proportions à observer quand on étudie ces phénomènes et il faut s'arranger pour prendre un volume de liqueur tel que le sel mercurique soit toujours en excès.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 16 avril 1905.

(2) Dosage de l'acide formique en présence d'acide acétique (*Bull. Soc. chim.*, 5 juin 1898).

Voyons d'abord comment se comportent les divers acides gras dans le milieu spécial que nous étudions. Pour cet examen, on procède comme il suit ; on pèse 1 gr. du produit dans la fiole conique, ajoute 50 cc. de liqueur acétique et chauffe un quart d'heure au réfrigérant ascendant sur la plaque chauffante.

Les acides gras traités de cette façon se comportent différemment.

Prenons les acides non saturés monobasiques (acides crotonique, oléique, élaïdique, linoléique).

Ils nous ont tous donné une abondante formation d'acétate mercurieux qui, sous forme d'écailles blanches, envahit parfois tout le liquide. Il en est de même pour les matières grasses qui renferment de l'oléine et les huiles, pour cette raison, sont particulièrement actives.

Cependant, ces glycérides en tant qu'éthers ne sont pas attaqués et l'on peut, la réaction terminée, constater, en les isolant, que la liaison de la glycérine est restée intacte.

Dans le groupe des acides non saturés bibasiques, nous avons examiné les deux isomères, l'acide fumarique et l'acide maléique. L'acide fumarique, après une ébullition d'un quart d'heure avec la liqueur acétique, ne donne, par le refroidissement, qu'un abondant précipité de fumarate mercurique sans production de sel mercurieux. Dans les mêmes conditions, l'acide maléique ne donne pour ainsi dire aucun précipité, mais le liquide dans lequel il reste dissous accuse nettement la présence d'un sel mercurieux.

Passons aux acides gras saturés. Les acides butyrique, isobutyrique, valérianique, laurique, palmitique, stéarique ne donnent rien ou se précipitent à l'état de sel mercurique. Leurs éthers glycériques se séparent également sans être attaqués et sans que leur liaison avec la glycérine soit en rien transformée.

Quand ils renferment des groupements alcooliques, ils ne donnent toujours aucune précipitation. Citons l'acide lactique, l'acide glycérique.

Enfin, si l'on passe aux acides bibasiques de cette série, ils se conduisent de différentes façons. L'acide oxalique se précipite aussitôt à l'état d'oxalate mercurique, tandis que l'acide succinique reste en solution, ne donne aucun précipité, mais un dépôt d'acétate mercurieux. Il se forme, selon nous, de l'anhydride succinique en présence d'une substance avide d'eau et substitution du mercure dans les carbones centraux. Cette réaction est à rapprocher de celle de l'acide maléique et des composés analogues doivent se former.

Siles acides hibasiques renferment des groupements alcooliques, la précipitation devient alors la règle générale. C'est ce que nous avons vérifié pour les acides tartronique, malique, tartrique.

Citons également l'acide citrique qui se précipite aussitôt.

Enfin, les acides renfermant un groupe cétonique, l'acide lévulique, l'acétylacétate d'éthyle ne donnent rien.

A la suite de cet examen, une conclusion s'impose. Seuls de tous ces acides, ceux qui appartiennent aux groupes non saturés monobasiques, tout en restant en solution dans le milieu, manifestent leur activité par une précipitation très conséquente d'acétate mercurieux. Leurs éthers sont dans le même cas.

On y remarque entre autres l'acide oléique.

Ce corps, qui fait partie intégrante d'une multitude de matières grasses, prend pour cette raison une grande importance. Il est le plus facile à étudier, car, modifié ou non, on peut facilement le récupérer du milieu au sein duquel il se trouve. Soluble dans l'acide acétique, dans l'alcool, il suffit d'ajouter de l'eau à ces solvants pour l'isoler.

C'est donc sur l'acide oléique et l'oléine que vont porter nos recherches en vue d'expliquer cette formation curieuse d'acétate mercurieux et le brunissement qui s'en suit.

Méthodes de recherche.

L'acétate mercurieux s'isole facilement. L'attaque terminée, on laisse refroidir et verse dans la fiole conique un volume d'alcool absolu égal à celui du milieu. Après mélange, on jette le tout sur un filtre, chasse au moyen d'une pissette remplie d'alcool les derniers cristaux adhérents à la fiole et lave plusieurs fois à l'alcool absolu. On laisse le filtre s'égoutter, le sèche rapidement à l'étuve, et l'on peut alors prendre le poids de l'acétate mercurieux ou évaluer le mercure en suivant la méthode que nous avons donnée dans notre travail sur le dosage de l'acide formique.

Quand on opère sur les divers corps gras, le filtre qui retient l'acétate mercurieux peut également contenir des glycérides peu solubles dans notre milieu et qui se sont séparés par refroidissement. Dans ce cas, après lavage à l'alcool, on laisse le filtre sécher de lui-même à l'air libre, puis on le lave avec du benzène bouillant. Après évaporation du solvant qui l'imprégnait, il ne contient plus alors que de l'acétate mercurieux en paillettes blanches.

Cette production d'acétate mercurieux, le seul phénomène que nous avons constaté jusqu'ici, est sous la dépendance directe du milieu. Il est pour ce milieu un fait d'ordre général. Mais le corps qui s'y trouve en réaction, que devient-il ? N'éprouve-t-il pas, lui aussi, quelque modification.

Le réactif suivant va nous éclairer à ce sujet.

Action de l'acide oxalique. — L'acide oxalique desséché se dissout abondamment à chaud dans l'acide acétique cristallisable. Par le refroidissement, l'excès se sépare et l'on se trouve en possession d'une solution saturée d'acide oxalique dans l'acide acétique.

Si l'on verse ce réactif dans le milieu que nous employons, on précipite à froid tout le mercure sous forme d'oxalate que l'on peut séparer par le filtre. Le filtrat, après s'être assuré qu'il ne donne plus de précipitation à froid avec l'acide oxalique, peut être chauffé impunément ; il ne se trouble pas.

Prenons de rechef notre milieu acétique et chauffons-le une heure au réfrigérant ascendant. Après refroidissement, séparons le peu d'acétate mercurieux produit et versons dans le liquide le réactif à l'acide oxalique. On a de même un abondant précipité d'oxalate mercurique. On filtre et vérifie que le filtrat ne précipite plus par le réactif oxalique à froid. Si on vient alors, à chauffer le mélange, il se forme, au bout d'un certain temps, une petite quantité d'une poudre ténue, blanche, qui est un composé mercurique. L'acétate mercurique ayant été complètement précipité à froid, le dépôt que nous obtenons à chaud ne peut prévenir que du mercure dissimulé, fixé sur la molécule organique et qui, sous l'influence de l'acide oxalique chaud, se précipite à son tour.

Ainsi donc, notre milieu lui-même ne conserve pas sa composition initiale : le mercure se fixe non seulement sur le carboxyle, mais s'insinue également au sein de la molécule d'acide acétique. Hâtons-nous de dire que, même après une heure de chauffage, cette fixation est très faible et ne peut entrer en ligne de compte avec ce que nous allons constater. On peut, du reste, poser comme règle générale, dans l'étude du milieu qui nous occupe, la tendance du mercure à se mettre sous la forme de sel mercurieux. Cette formation s'accompagne presque toujours de l'entrée dans une molécule organique d'une partie du métal. Quand il ne trouve pas de corps étrangers qui se prêtent à cette admission, il s'attaque à son solvant, l'acide acétique.

Mettons-le donc en présence d'un corps étranger au milieu. Si l'on introduit un composé non saturé de la série grasse et que l'on

chauffe un certain temps, un phénomène identique va se passer et la réaction, que nous avons vue se dessiner, va prendre une grande importance. Nous allons avoir pour l'acide oléique, outre le dépôt très abondant d'acétate mercurieux, de fortes quantités de mercure dissimulé dans la molécule.

Pour le constater d'une façon rigoureuse, il nous faut isoler cet acide.

Sans parler de l'acétate mercurieux que l'on élimine par filtration, nous nous trouvons en présence d'acide acétique, d'alcool et d'acétate mercurique.

On ajoute au mélange 50 cc. de chloroforme et verse le tout dans une boule à décantation de 1 litre ; on la remplit d'eau et agite quelque temps. L'acétate mercurique se dissout dans l'eau chargée d'alcool et d'acide acétique, et le chloroforme gagne le fond entraînant l'acide oléique. Après repos, on filtre, recueille ce chloroforme dans un vase à extrait et l'évapore sur le bain-marie. Il reste une matière sirupeuse brune.

Vient-on à la redissoudre dans l'acide acétique, si on lui ajoute le réactif à l'acide oxalique, rien ne se produit à froid, mais, à chaud, on observe une précipitation abondante d'une poudre jaunâtre, ténue, qui est un sel de mercure au minimum.

Nous avons donc bien la preuve que, lorsqu'un corps étranger comme l'acide oléique est introduit dans notre milieu acétique, la production d'acétate mercurieux est concomitante d'une fixation de mercure au sein de sa molécule.

Ce fait est général et nous l'avons également reconnu pour l'acide crotonique, l'oléine et les autres glycérides des acides non saturés.

Prenons de l'oléine ainsi mercurisée. Ce corps se présente sous la forme d'un sirop brun.

Si on le laisse longtemps en contact avec l'air sur une large surface, le fond du vase se recouvre d'une couche de mercure. Ceci constitue une nouvelle preuve à l'appui de notre dire.

En voici une troisième. Dissolvons dans le benzène une oléine séparée de notre milieu, après chauffage, et versons dans le mélange quelques gouttes d'une solution alcoolique de chlorure stanneux ; on a immédiatement un précipité noir de mercure.

Quand on prolonge l'attaque de l'oléine par une ébullition de longue durée en présence d'acétate mercurique, il se produit un fait extrêmement curieux. On sépare, comme d'habitude, le produit sous forme de sirop brun. Or, cette oléine ainsi transformée se solidifie bientôt en un amas confus de cristaux semi-transpa-

rents. Si l'on chauffe, la masse fond en un liquide brun qui cristallise de nouveau par refroidissement.

L'oléine mercurisée donne une magnifique coloration jaune rosée avec l'acide azotique. Cette teinte est identique à celle produite sur certaines huiles par le réactif de Poutet.

Pour doser le mercure qui se trouve dans les corps gras mercurisés, nous nous sommes servi de la méthode cyano-argentimétrique de M. Denigès, d'un emploi très commode.

Mais avant de passer au dosage, il nous fallait songer à mettre tout le mercure en solution, et cette opération n'était pas sans présenter de grandes difficultés. Quand on attaque directement la matière grasse par l'eau régale, il en faut employer de fortes quantités. Néanmoins, à l'évaporation, on trouve encore des gouttelettes huileuses, gouttelettes qui retiennent opiniâtrement du mercure. Cette méthode n'était pas recommandable et, finalement, nous avons été amené à employer la modification suivante qui nous a donné d'excellents résultats.

Si l'on met en contact le corps gras mercurisé, en solution dans le chloroforme, avec un excès de solution alcoolique d'iode, ce métalloïde s'empare de tout le mercure et se substitue à lui dans le corps gras. Au bout d'une heure de présence, on ajoute une solution d'iodure de potassium et un petit excès d'hyposulfite de sodium pour décolorer le mélange. On transvase le tout dans une boule à décantation où le chloroforme séparé gagne le fond entraînant le corps gras dont on se trouve ainsi débarrassé. Il ne reste plus qu'à évaporer la couche aqueuse au bain-marie.

Celle-ci ne tarde pas à se troubler en abandonnant du mercure. Quand le liquide s'est concentré, on recouvre d'un entonnoir la capsule où il se trouve, puis on y laisse tomber de l'eau régale. Il se produit une vive attaque, de l'iode se trouve chassé, et tout se dissout. Il suffit d'évaporer presque à sec. On continue alors suivant la méthode Denigès.

Nous avons donc constaté dans l'étude des acides gras non saturés, monobasiques, non seulement la formation d'acétate mercurieux, mais encore une fixation de mercure sur la molécule du corps gras.

Nous sommes aussi en possession de méthodes analytiques qui nous permettent de suivre pas à pas ce mercure dans ses divers déplacements.

Dans un prochain travail, nous aborderons l'étude détaillée du phénomène et nous en donnerons l'explication.

(Travail fait au laboratoire municipal de Paris.)

**N° 39. — Sur les conditions de stabilité des carbylamines ;
par M. H. GUILLEMARD.**

Au cours des expériences que j'ai faites sur les phénomènes d'alcoylation des cyanures, j'ai pu me rendre compte que si, dans nombre de ces réactions, on n'obtient pas de carbylamines, il faut attribuer ce fait non à ce qu'il ne s'en forme pas, mais à ce qu'elles ne sont pas stables dans les conditions où on opère, soit qu'elles s'isomérisent, soit qu'elles soient détruites, soit enfin qu'elles se combinent à quelqu'un des corps en présence pour donner une combinaison qui n'est plus apte à les régénérer. C'est ainsi que j'ai été amené à étudier l'action sur les carbylamines des corps en présence desquels elle prend naissance : iodures et sulfates alcooliques, sulfonates, cyanures, et aussi l'action de la chaleur seule.

Action de l'iodure d'éthyle. — M. A. Gautier a montré que les carbylamines se combinent facilement aux iodures alcooliques pour donner des corps solubles dans l'eau dont il n'a pas poursuivi l'étude. Nef (1) et Liubavin (2), qui ont repris cette question, n'ont pas réussi à isoler de produit d'addition défini. Je suis arrivé à un meilleur résultat en abandonnant pendant longtemps à la température ordinaire un mélange d'éthylcarbylamine et d'une petite quantité d'iodure d'éthyle. J'avais remarqué que certains échantillons de carbylamine se colorent à la longue en jaune et même en rose ; préoccupé surtout, à ce moment, au point de vue analytique, de la pureté du corps, je cherchai la raison de ce phénomène ; un échantillon fortement coloré laissa à la distillation un très faible résidu cristallin d'un corps iodé ; il était dès lors probable que la coloration observée tenait à la présence, dans la carbylamine, d'une trace d'iodure d'éthyle entrant lentement en combinaison à la température ordinaire. Si, en effet, on ajoute un peu d'iodure d'éthyle à de la carbylamine, on voit peu à peu le liquide se colorer et on peut recueillir, en distillant, une petite quantité d'un corps brun iodé ; le liquide distillé, d'abord incolore, ne tarde pas à se colorer à nouveau et il peut à nouveau fournir le même composé iodé.

Il faut admettre, soit que la combinaison ne s'opère à froid qu'avec une extrême lenteur, soit qu'il s'établisse entre les corps

(1) *Lieb. Ann.*, p. 280.

(2) *D. ch. G.*, t. 18, p. 407.

réagissants un état d'équilibre qui la limite. J'ai pu préparer, au bout d'un temps très long, une quantité de ce corps suffisante pour faire un dosage d'iode et étudier quelques-unes de ses propriétés. Il est très soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques; les acides et les alcalis l'attaquent à chaud, ces derniers en dégageant une base volatile que j'ai reconnu être la *diéthylamine* et laissant un résidu dans lequel j'ai pu déceler la présence d'un peu d'*acide oxalique*. Le dosage (barius) m'a donné les chiffres suivants :

Substance, 0^{gr},3250; AgI, 0^{gr},3932, d'où en centièmes, trouvé : 65^{gr},40 — calculé pour C²H⁵N²I³ : 65.91. Il ne s'agit donc pas

d'un iodure de carbylammonium $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \text{ I} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{-N}=\text{C} \end{array}$, mais d'un corps plus

complexe répondant à la formule (C²H⁵-NC)²(C²H⁵I)³. Le rapprochement s'impose d'ailleurs entre ce corps et le chlorhydrate de M. Gautier : (C²H⁵NC)²(HCl)³. Il me paraît vraisemblable que, sous l'action de l'iodure d'éthyle, il y a soudure par le carbure des deux molécules de carbylamine pour donner le dérivé :

$\begin{array}{ccccccc} \text{C}^2\text{H}^5 & & \text{I} & & \text{C}^2\text{H}^5 & & \text{I} \\ & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & & \diagup \\ \text{C}^2\text{H}^5 & & \text{I} & & \text{C}^2\text{H}^5 & & \text{I} & & \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$. Cette formule rendrait compte assez

facilement de la présence parmi les produits de dédoublement par la potasse de diéthylamine et d'acide oxalique.

Si on essaie de réaliser à chaud la combinaison de l'éthylcarbylamine et de l'iodure d'éthyle, on n'obtient, comme l'a vu Liubavin, qu'une masse sirupeuse de couleur foncée, beaucoup moins riche en iode que le corps précédent (39^{gr},56 0/0); il s'agit probablement, soit d'un mélange du dernier corps avec un polymère de la carbylamine, soit d'une combinaison d'un tel polymère avec l'iodure d'éthyle. Il est d'ailleurs impossible d'en extraire la moindre trace de carbylamine.

Action des sulfates alcooliques et des sulfovinates. — Le sulfate neutre de méthyle, qui reste franchement acide quels que soient les moyens employés pour le neutraliser, détruit immédiatement les carbylamines. Les sulfovinates agissent de même, quoique moins énergiquement; il est, en effet, très difficile de les obtenir complètement neutres et ils donnent facilement naissance à des produits acides au cours des distillations sèches.

Action des cyanures. — La plupart des cyanures se combinent facilement aux carbylamines; avec les cyanures des métaux lourds, sauf pourtant le cyanure de mercure, la combinaison est

immédiate ; mais la stabilité des composés ainsi obtenus varie beaucoup avec la nature du cyanure employé. Le plus stable de tous est celui qu'on obtient avec le cyanure d'argent. Si on ajoute, par petites portions, du cyanure d'argent à de l'éthylcarbylamine, le cyanure se dissout immédiatement avec un grand dégagement de chaleur, puis le liquide se prend en un magma cristallin formé de belles aiguilles incolores et brillantes, répondant à la formule $C^2H^5NC.AgCy$. C'est ce corps que l'on obtient quand on prépare les carbylamines par l'action de l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent.

M. Gautier a fait voir que cette combinaison est facilement décomposée par le cyanure de potassium avec mise en liberté de carbylamine et formation du cyanure double $AgCy.KCy$; elle présente d'ailleurs une relation étroite avec ce composé double. On tend aujourd'hui à considérer le sel $AgCy.KCy$ comme le sel de potassium de l'acide argentocyanhydrique $AgNCCNH$ (1).

S'il en est ainsi, il doit réagir vis-à-vis des agents d'alcoylation, non comme un sel d'argent, mais comme un sel de potassium. J'ai constaté, en effet, qu'il ne réagit que d'une façon insignifiante sur l'iodure d'éthyle, même à température élevée ; on sait, au contraire, avec quelle facilité réagissent d'ordinaire les sels d'argent. J'ai vu, de plus, qu'il réagit très facilement sur les sulfovinates : le mélange des deux corps fond en un liquide épais qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline ; il se dégage une odeur intense de carbylamine dont il distille même une petite quantité ; il s'est formé uniquement du sulfate de potassium et de la combinaison carbylamino-argentique.

Le composé en question a donc bien réagi comme un sel de potassium et on peut considérer la combinaison carbylamino-argentique comme un argento-cyanure d'éthyle $AgNCCNC^2H^5$.

Sous l'influence de la chaleur, ce composé se scinde facilement en cyanure d'argent et carbylamine ; déjà à la température ordinaire, sa tension de dissociation est attestée par l'odeur très forte qu'il dégage. Si on le chauffe, il dégage la carbylamine, et ce fut là le premier procédé employé par M. Gautier pour isoler ce corps. J'ai étudié le résultat de la dissociation de ce composé dans deux séries d'expériences différentes.

J'ai soumis à la distillation sèche, au bain d'huile, 24 gr. du composé argentique obtenu avec l'éthylcarbylamine. A 85° , la matière commence à fondre et, à 105° , la fusion est complète ; le bal-

(1) EULER, *D. ch. G.*, t. 36, p. 1854.

lon contient une huile jaune dont la carbylamine commence à se dégager. A 120-130°, la masse se boursoufle, mousse, et la carbylamine distille. J'ai recueilli en trois portions successives le liquide distillé à des températures graduellement croissantes et j'y ai dosé la carbylamine et le nitrile. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Température.	Liquide distillé.	Carbylamine		Nitrile	
		trouvé.	pour 100 de liquide.	trouvé.	pour 100 de liquide.
100-150°	0,5180 ^{gr}	0,5060 ^{gr}	95.8	0,0055 ^{gr}	1.06
150-160	0,3226	0,2970	92.0	0,0135	4.1
160-220	0,1530	0,0932	60.9	0,0563	36.8

Il faut conclure de ces chiffres que la distillation sèche du composé carbylamino-argentique donne naissance à un mélange de carbylamine et de nitrile, dans lequel la proportion de nitrile croît avec la température. La dissociation est d'ailleurs très lente à basse température et le rendement total très faible (16 0/0 du rendement théorique).

Dans l'expérience précédente, les produits volatils issus de la décomposition de la combinaison argentique échappent immédiatement à l'influence de la température qui a déterminé la dissociation. Or, en pratique, quand on fait réagir au-dessus de 100° de l'iodure d'éthyle sur un cyanure, ce ne peut être qu'en tube scellé, et les produits de la réaction sont maintenus à la température à laquelle elle s'est produite. Pour étudier le phénomène dans ces conditions, j'ai enfermé en tubes scellés la combinaison argentique et l'ai chauffée à diverses températures ; j'ai obtenu les résultats suivants avec 3 gr. de matières, chaque expérience durant 4 heures.

Température.	Carbylamine.	Nitrile.
100°	0,820 ^{gr}	0
120	0,843	0
140	0,550	0,175 ^{gr}
160	0	0,620

On voit que, dans ces conditions, on arrive à une isomérisation complète ; toutefois, une partie de la masse se résinifie et on ne retrouve jamais à l'état de nitrile la totalité de la carbylamine mise en expérience.

Action de la chaleur. — M. A. Gautier a fait voir que, lorsqu'on chauffe pendant longtemps les carbylamines vers 200° et qu'on les

distille, il reste toujours une petite quantité d'un corps très explosif qui ne peut être qu'un polymère de la carbylamine et que, de plus, les carbylamines tendent à acquérir les propriétés des nitriles. J'ai cherché à fixer, d'une part, la marche de la polymérisation et l'isomérisation en fonction de la température; d'autre part, à déterminer le mode de condensation des carbylamines. J'ai chauffé en tube scellé, pendant le même temps, à des températures graduellement croissantes des quantités égales d'éthylcarbylamine; le contenu du tube était ensuite divisé en deux parts, dont l'une, mise en solution dans le benzène, servait aux déterminations cryoscopiques, tandis que, dans l'autre, je dosais la carbylamine et le nitrile. Ces expériences m'ont fait voir que la polymérisation commence à 120° et que la quantité de polymère formé passe par un maximum à 160° pour s'annuler à 220° ; quant à l'isomérisation, elle commence à 140° et la quantité de nitrile croît régulièrement à partir de cette température jusqu'à 240° , température à laquelle la transformation de la carbylamine en nitrile est intégrale. On voit que la polymérisation précède l'isomérisation.

Conclusions. — Il résulte des faits qui viennent d'être exposés qu'on n'obtiendra de carbylamine dans l'alcoylation d'un cyanure que si la carbylamine naissante se combine au cyanure pour former un composé qui la soustraie à l'action de l'iode d'éthyle. D'autre part, ce composé devra être stable dans les conditions de température auxquelles se produit la réaction; s'il se dissocie en effet, on n'obtiendra que la quantité de nitrile provenant de sa décomposition. Il semble que, pour s'isomériser, les carbylamines doivent donner naissance à un composé intermédiaire instable (combinaison aux cyanures, polymère) dont la dissociation donne naissance au nitrile.

N° 40. — Teinture et ionisation; par M. Léo VIGNON.

Dans une note précédente (*Bulletin Société chimique*, 3^e série, t. 36, p. 1140), j'ai montré que les textiles d'origine animale (soie et laine), plongés dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique ou de baryte caustique au centième et au millième, diminuaient, au bout d'une heure de contact à la température ordinaire, la teneur en acide ou base de ces solutions. L'acide ou la base se partagent entre les textiles et l'eau. La quantité d'acide ou de base *fixée* par le textile est d'autant plus grande, par rapport à la quantité rete-

nue par l'eau, que la solution aqueuse initiale, acide ou basique, est plus étendue.

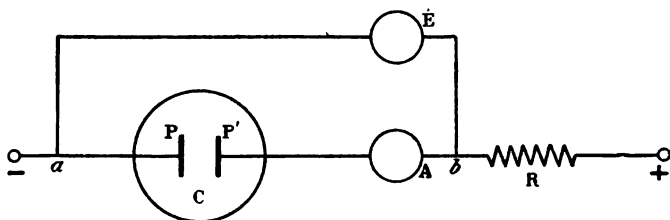
J'ai déduit de là que l'activité chimique de ces textiles était liée à la dilution et, par suite, à la dissociation électrolytique des solutions employées, et que cette ionisation expliquait l'épuisement de certains bains de teinture par les textiles.

Pour soumettre cette déduction à un contrôle expérimental, j'ai déterminé la conductibilité électrique de plusieurs solutions d'acide sulfurique et de matières colorantes, employées aux dilutions usitées dans la préparation des bains de teinture directe.

Ces déterminations ont été faites à diverses températures en employant 2 dispositifs :

1° Une capsule de porcelaine de 1 litre 1/2 de capacité, contenant 1 litre de solution ; dans cette solution plongeaient 2 électrodes de platine, fixées à des distances invariables.

L'appareil était monté de la façon suivante :



C, capsule ;

E, voltmètre ;

A, ampèremètre ;

R, résistance de lampe, S.

Si on appelle :

V, le voltage entre les 2 points a et b, donné par le voltmètre E ;

I, l'intensité entre les 2 points a et b, donnée par l'ampèremètre A ;

x, la résistance inconnue entre les 2 lames de platine PP' ;

r, la résistance de l'ampèremètre (9 ohms 53),

en supposant négligeables toutes les autres résistances entre a et b, on a :

$$V = Ir + Ix,$$

on obtient ainsi la résistance dans l'appareil.

Quant à la résistance spécifique, elle sera donnée par la formule :

$$\rho = Kx,$$

K étant une constante, si l'appareil est invariablement monté, ce qui a lieu.

Pour déterminer K , on met dans la capsule un acide de résistance spécifique connue ; connaissant x et ρ , on en tire K .

L'acide sulfurique à $\frac{1}{20408}$ donne les résultats suivants :

Résistance spécifique d'après Kohlrausch..... 2770

Résistance dans l'appareil..... 519

d'où :
$$K = \frac{2770}{519} = 5,337.$$

Exemple de calcul. — L'acide sulfurique à $\frac{1}{7000}$ donne les résultats suivants :

$$V = 15 \text{ volts; } I = 0^{\text{a}}, 0735;$$

la résistance dans l'appareil est donc :

$$\frac{15}{0,0735} - 9,53 = 195 \text{ ohms;}$$

la résistance spécifique sera :

$$195 \times 5,337 = 1040 \text{ ohms.}$$

La conductibilité spécifique est l'inverse de la résistance, soit :

$$\frac{1}{1040} = 0,00096.$$

Le volume moléculaire est le volume en centimètres cubes qui contient une molécule-gramme de l'électrolyte, soit pour l'expérience considérée :

$$7000 \times 98 = 686000 \text{ cc.}$$

d'où l'on déduit, conductibilité moléculaire :

$$686000 \times 0,00096 = 658;$$

2° APPAREIL FERRIÉ-CARPENTIER. — On obtient directement la résistance dans l'appareil

$$\rho = Kx,$$

K a été déterminé de la même manière que précédemment, au moyen d'un acide de résistance spécifique connue ,

$$\text{on a trouvé } K = 0,42 \text{ et } K = 3,16,$$

suisant l'appareil employé pour contenir l'électrolyte.

Exemple de calcul. — L'acide à $\frac{1}{20408}$ donne comme résistance dans l'appareil 6540 ohms.

La résistance spécifique sera :

$$6540 \times 0,42 = 2746,80.$$

Sa conductibilité est :

$$\frac{1}{2746,8} = 0,000364,$$

mais cette conductibilité comprend celle de l'eau distillée employée, qui est égale à 0,0000028 ; en la déduisant, on trouve la conductibilité spécifique de l'acide, soit :

$$0,000364 - 0,0000028 = 0,000361 ;$$

la conductibilité moléculaire sera :

$$0,000361 \times 20408 \times 98 = 722.$$

Voici les résultats obtenus.

Conductibilités moléculaires.

Les mesures ont porté sur :

L'acide sulfurique, la roccelline $C^{10}H^4 \begin{smallmatrix} \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{N}^2 \cdot C^{10}H^6 \cdot \text{ONa} (\beta) \end{smallmatrix}$;

L'orangé II $C^8H^4 \begin{smallmatrix} \text{SO}^3 \cdot \text{Na} \\ \text{N}^2 \cdot C^{10}H^6 \cdot \text{ONa} (\beta) \end{smallmatrix}$;

La fuchsine C. $(C^8H^4NH^2)(C^8H^3 \cdot CH^3 \cdot NH^2)(C^8H^4 \cdot NH \cdot HCl)$,

Et l'acide picrique $C^6H^2(NO^2)^3OH$.

1° Déterminations avec la capsule.

CONCENTRATION.	VOLTS.	AMPÈRES.	RÉSISTANCE de l'appareil en ohms légaux.	RÉSISTANCE spécifique.	CONDUCTIBILITÉ spécifique.	VOLUMES moléculaires en litres.	CONDUCTIBILITÉS moléculaires
Acide sulfurique à 18°.							
1/50000	51	0,041	1236	6596	0,000151	4900	739
1/40816	40	0,040	991	5288	0,000184	4000	736
1/20408	28	0,053	519	2770	0,000361	2000	722
1/11245	19	0,064	293	1563	0,000639	1102	705
1/10204	19	0,069	266	1419	0,000704	1000	704
1/7690	16	0,072	210	1120	0,00089	753	669
1/7000	15	0,0735	195	1040	0,00096	686	658
1/6666	15	0,077	187	998	0,0010	653	653
1/3554	14	0,082	161	859	0,00116	545	632
Roccelline à 18°.							
1/80000	82	0,0014	58570	312600	0,00000319	32000	102
1/40000	78,5	0,002	39250	209370	0,00000477	16000	76
1/20000	77,5	0,0032	24218	129200	0,00000774	8000	62
1/160000	74	0,008	92500	499000	0,000002	64000	126
A 40°.							
1/40000	76	0,0033	27140	143840	0,0000069	16000	110
1/80000	79	0,0018	43880	234180	0,00000427	32000	137
1/160000	76	0,00095	80000	426960	0,00000234	64000	150

CONCENTRATION.	VOLTS.	AMPÈRES.	RÉSISTANCE de l'appareil en ohms légaux.	RÉSISTANCE spécifique.	CONDUCTIBILITÉ spécifique.	VOLUME moléculaire en litres.	CONDUCTIBILITÉ moléculaire.
A 70°.							
1/40000	73,5	0,0041	17920	95630	0,0000104	16000	166
1/80000	75,5	0,0025	30200	181170	0,0000062	32000	198
1/160000	75	0,0012	57690	307890	0,00000324	64000	207
A 90°.							
1/40000	72	0,005	14400	76850	0,000013	16000	208
1/80000	74	0,0029	25500	136090	0,00000734	32000	234
1/160000	77	0,0015	51300	273780	0,00000383	64000	233,6
Orangé II à 18°.							
1/10000	64	0,016	3990	21290	0,0000469	3500	165
1/20000	74	0,0095	7780	41520	0,0000248	7000	173
1/40000	75	0,0054	13880	74070	0,0000135	14000	189
1/80000	77	0,0032	23780	128910	0,0000078	28000	218
1/160000	75	0,0016	46870	250140	0,00000399	56000	223
A 40°.							
1/40000	71	0,0066	10750	57370	0,0000174	14000	243
1/80000	74,5	0,0037	20100	107270	0,0000094	28000	263
A 70°.							
1/40000	67	0,009	9440	50380	0,0000198	14000	277
1/80000	72	0,0045	18220	97240	0,0000102	28000	285
A 90°.							
1/40000	64	0,010	6400	34150	0,0000292	14000	408
1/77000	70	0,008	11660	62220	0,0000160	26000	416
Fuchsine à 18°.							
1/20000	77	0,0041	18050	96330	0,0000103	6040	62
1/40000	78	0,0023	33910	180970	0,00000552	12080	66
1/80000	78	0,0012	65000	356900	0,00000280	24160	67,6
A 40°.							
1/40000	72	0,0025	28800	153700	0,0000065	12080	78
1/80000	73,5	0,0013	56530	301700	0,00000331	24160	80
A 70°.							
1/40000	72	0,0032	22500	120000	0,00000833	12080	101
1/80000	72,5	0,0017	42350	226000	0,00000442	24160	106
A 90°.							
1/40000	72	0,0072	10000	53300	0,00001876	12080	226
1/80000	72	0,0039	18640	99480	0,0000100	24160	241
1/160000	75	0,0020	37500	200130	0,00000499	48320	241
Acide picrique à 18°.							
1/20000	56	0,024	2330	12430	0,0000804	4580	368
1/40000	65	0,014	4630	24710	0,0000404	9160	370
1/80000	72	0,0077	9300	49630	0,0000201	18320	368
A 90°.							
1/40000	54	0,024	2250	12000	0,0000833	9160	774
1/80000	64	0,0138	4620	24650	0,000040	18320	733

2^e Déterminations avec l'appareil Ferrié-Carpentier.

CONCENTRATION.	RÉSISTANCE luc.	RÉSISTANCE spécifique.	CONDUCTIBILITÉ spécifique.	VOLUME moléculaire. en litres.	CONDUCTIBILITÉ moléculaire.
Acide sulfurique à 18°.					
1/40816	12900	5418	0,0001836	4000	734
1/20408	6540	2718	0,000361	2000	722
1/11245	3720	1562	0,000637	1102	702
1/7690	2630	1105	0,0009	755	677
1/6686	2310	970	0,001027	653	670
1/5554	2000	840	0,0011872	545	639
A 40°.					
1/40816	9850	4137	0,00024128	4000	966
1/20408	5110	2146	0,00046	2000	920 (anormal)
1/11245	2780	1167	0,0008516	1102	938
1/7690	1920	809	0,001235	753	930
1/5554	1400	590	0,001694	545	923
A 70-90°.					
1/40816	9000	3780	0,0002545	4000	1018
1/20408	4590	1928	0,0005166	2000	1035
1/11245	2500	1050	0,000945	1102	1035
1/7690	1740	730	0,00137	753	1024
1/5554	1260	529	0,00188	545	1024
Roccelline à 18°.					
1/20000	26300	83100	0,0000092	8000	74
1/40000	38100	120400	0,0000055	16000	88
1/80000	49500	156420	0,00000359	32000	115
Orangé II à 18°.					
1/10000	4659	19570	0,00004828	3500	169
1/20000	10900	34400	0,0000262	7000	184
1/40000	18900	59720	0,0000139	14000	195
1/80000	31000	97960	0,00000739	28000	207
Fuch sine à 18°.					
1/20000	23300	73620	0,00001076	6040	65
1/40000	37300	117800	0,00000567	12080	68
1/80000	55400	175000	0,00000297	24160	72
Acide picrique à 18°.					
1/20000	3400	10700	0,0000895	4580	410
1/40000	6570	20760	0,0000453	9160	415
1/80000	12300	38860	0,0000229	18320	419

Conclusions.

Les résultats de ces déterminations montrent l'influence de la dissociation électrolytique dans la teinture directe en un bain.

L'ionisation des matières colorantes est fortement accrue par la dilution (sauf pour l'acide picrique), mais *surtout* par l'élévation de la température. Or, ces conditions se trouvent remplies dans les opérations de teinture, qui s'effectuent d'ordinaire en solu-

tions très diluées et à des températures plus ou moins voisines de 100°.

En outre, si on tient compte du fait que les textiles ont des propriétés basiques ou acides, que toutes les matières colorantes sont des acides, des bases ou des sels, c'est-à-dire des électrolytes, et que d'autre part l'eau, milieu dans lequel s'effectue la teinture, a un grand pouvoir de dissociation électrolytique, on voit l'influence de l'ionisation des matières colorantes dans la teinture des textiles.

**N° 41. — Caractérisation de l'essence d'absinthe ;
par L. CUNIASSE.**

L'essence d'absinthe appartient au groupe des essences contenant de la thuyone $C^{10}H^{16}O$ comme l'essence de Tanaisie. Cette fonction cétonique serait cause de la toxicité exagérée des liqueurs qui la contiennent.

Il est donc utile de caractériser cette essence dans un mélange et les réactions suivantes sont celles qui ont donné jusqu'à ce jour les meilleurs résultats.

1° Combinaison avec l'hydroxylamine et formation de l'acétoxime correspondante à l'aide du sel de Crismer.

2° Action de la phénylhydrazine.

3° Action du sulfate acide de mercure qui donne la réaction de Denigès sur les essences de Tanaisie, d'absinthe et de Fenouil et permet de les distinguer des essences d'anis, de badiane et d'hysope.

4° L'iode se dissout en vert dans l'essence d'absinthe et cette propriété se manifeste encore nettement dans les solutions à 3 gr. p. litre.

5° Enfin, si dans chacune des essences suivantes (1 gr. p. litre dans l'alcool à 50°) on fait agir pour 10 cc. de solution : 1 cc. de solution récente à 10 0/0 de nitroprussiate de soude additionnée concentrée de soude et de 1 cc. d'acide acétique (réactif de Légal modifié) on obtient : avec les essences d'absinthe et de Tanaisie une coloration rouge intense et rien avec les essences d'anis, de badiane, de Fenouil, d'hysope et de coriandre, rien également avec une sol. d'éthanal à 0^{gr},1 par litre. Ces réactions vérifiées sur des mélanges puis appliquées, après épuisement, sur des absinthes de marque contenant de 1 à 3 gr. d'essence par litre ainsi que sur une anisette à 0^{gr},9 (chiffres déterminés par notre méthode à l'incide

d'iode, (*Académie de médecine*, juin 1902, Sanglé Ferrière et L. Cuniasse) ont donné des résultats satisfaisants.

Nous continuons nos recherches dans le but d'établir les conditions d'extrême sensibilité de ces réactions et la formation des semicarbazones.

(Travail fait au Laboratoire municipal de Paris).

**N° 42. — Sur l'analyse des huiles de poissons ;
par M. G. HALPHEN.**

La méthode décrite (1) par MM. Procter et Bennett repose sur les faits suivants :

1° L'élimination de l'excès de brome est obtenue par l'emploi de l'acide phénique ;

2° Les résultats ne sont exacts que si l'on évite l'usage d'un excès d'acide phénique ;

3° La séparation des composés bromés solides et liquides ne réussit bien que dans un milieu composé à volumes égaux de tétrachlorure de carbone et d'alcool absolu.

Or, dès 1900 (*Bull. Soc., Encouragement, Revue de Physique et de Chimie, etc.*), j'ai indiqué l'emploi de l'acide phénique pour éliminer l'excès de brome nécessaire pour la bromuration, et j'ai en même temps établi qu'il fallait éviter d'en employer un excès. En 1901 (*Journ. pharm. et chim.*), j'ai employé pour la purification des dérivés bromés solides un mélange à parties égales de tétrachlorure de carbone et d'alcool absolu.

J'ajoute que de nombreux essais m'ont montré qu'il était presque impossible de régulariser l'action de l'acide phénique et de la limiter strictement au brome libre. Elle varie non seulement avec la quantité d'eau qu'apporte l'alcool absolu du commerce, mais encore avec d'autres circonstances qui n'ont pu être exactement précisées.

**N° 43. — Formation et distribution de l'huile essentielle
dans une plante vivace ;
par MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUE.**

Nos recherches sur la formation et la distribution des composés odorants dans les végétaux ont généralement porté

(1) Analysée dans le *Bull. de la Soc. chim.*, t. 36, p. 1422; 1906.

jusqu'ici, lorsqu'il s'est agi de plantes vivaces, sur des rameaux ne formant qu'une partie d'un ou de plusieurs pieds. En examinant le cas d'une plante annuelle, le basilic, nous avons pu suivre, au contraire, toutes les phases de la végétation sur un nombre déterminé de pieds complets et tirer, par conséquent, de nos observations des conclusions sensiblement plus précises. C'est un but analogue que nous avons poursuivi en nous adressant à une plante vivace, l'absinthe (*Artemisia absinthium* L.).

Les semis d'absinthe furent effectués à Grasse, au début du printemps de l'année 1904, et les jeunes plantules repiquées le 31 mai de la même année.

En vue de l'extraction des huiles essentielles, quatre coupes furent effectuées, aux dates suivantes correspondant à des phases déterminées de la végétation :

1^{er} stade. — 26 septembre 1904, c'est-à-dire la première année et longtemps avant la floraison.

2^e stade. — 10 juillet 1905 (début de la floraison).

3^e stade. — 4 août 1905 (floraison avancée).

4^e stade. — 2 septembre 1905 (floraison achevée : les fleurs sont sèches et, à la base de chaque pied, une nouvelle poussée vigoureuse s'est produite).

Après chaque coupe, nous avons dosé l'eau et la matière sèche dans les divers organes et effectué toutes les déterminations nécessaires pour exprimer les résultats. Les essences ont été toujours isolées par distillation avec la vapeur d'eau en ayant soin d'extraire, par trois épuisements successifs au moyen de l'éther de pétrole, les matières que tiennent en dissolution les eaux recueillies.

1^{er} STADE : 26 septembre 1904 (*longtemps avant la floraison*). — Les feuilles présentent alors une très grande surface ; elles sont fortement colorées. Plus tard, elles se modifieront très sensiblement, elles se diviseront et leur surface se trouvera considérablement réduite. Cette modification rend très difficilement comparables les nombres rapportés à l'unité d'organe, puisque, au bout d'un certain temps, chaque feuille se partage en plusieurs autres. Il serait donc impossible ici de tirer de ces nombres des conclusions à l'aide des raisonnements déjà employés dans d'autres cas. Nous examinerons donc uniquement les résultats rapportés à 100 parties de matière fraîche, à 100 parties de matière sèche et les nombres correspondant à un pied.

Pour fixer l'état de la plante a moment de la première coupe.

faisons connaître les proportions des divers organes dans les plantes fraîches du lot distillé :

Racines.....	12.0 %
Tiges.....	41.7
Feuilles	46.2

Il y a donc *prépondérance des feuilles*.

Nous avons trouvé que 161 gr. sont formés par 73 feuilles, d'où :

Poids d'une feuille 2^{gr}, 205

Le dosage de l'eau a donné les résultats suivants :

	Poids		En centèmes.	
	frais.	sec.	Mat. sèche.	Eau.
Racines.....	41 ^{gr}	13 ^{gr} 4	32.7 %	67.3 %
Tiges.....	137	32,1	23.4	76.6
Feuilles.....	161	38,5	23.9	76.1
Plante entière.....	239	84,0	24.8	75.2

Nous avons arraché 96 pieds et distillé séparément la racine, les tiges et les feuilles. Dans les racines, nous n'avons pas trouvé la moindre trace d'essence, même en épuisant soigneusement les eaux de distillation. Voici, d'ailleurs, l'ensemble des résultats obtenus :

96 pieds d'absinthe ont fourni :			
	Racines :	Tiges :	Feuilles :
	5 ^{gr} 6,	19 ^{gr} 3.	21 ^{gr} 6.
Essence séparée par décantation...	0 ^{gr} 00	"	28 ^{gr} 15
— extraite des eaux.....	0,00	"	4,57
— totale.....	0,00	2 ^{gr} 48	32,72

Dans le lot distillé, on trouve :

Poids d'un pied : 486 ^{gr} , 0	Racines	58 ^{gr}
	Tiges	203
	Feuilles	225

Des données précédentes, on déduit :

PROPORTION D'HUILE ESSENTIELLE CONTENUE DANS 100 PARTIES							
DE RACINES		DE TIGES		DE FEUILLES		DE LA PLANTE ENTIÈRE	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîche.	sèche.
0,000	0,000	0,013	0,053	0,151	0,632	0,075	0,302

Les racines ne renferment pas encore d'huile essentielle. Quant aux feuilles, elles en contiennent une proportion notablement plus élevée que les tiges (proportion onze fois supérieure). C'est là d'ailleurs un résultat tout à fait conforme à ceux que nous avons obtenus antérieurement avec d'autres plantes.

Voyons maintenant quelle est, en quantité absolue, la distribution de l'essence entre les divers organes d'un pied :

Poids d'essence contenue dans			
les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	un pied.
0 ^{gr}	26 ^{mgr}	341 ^{mgr}	367 ^{mgr}

Comme dans les cas examinés antérieurement, on constate que c'est dans les feuilles que se trouve la quantité la plus importante d'essence.

2^e STADE : 10 juillet 1905 (début de la floraison). — Les feuilles se sont transformées et les fleurs sont, pour la plupart, encore entièrement colorées en vert.

Voici les proportions des divers organes, calculées d'après les résultats fournis par le lot de plantes soumis à la distillation :

Racines.....	19.6 %
Tiges.....	48.7
Feuilles.....	20.4
Inflorescences.....	11.2

Les tiges, organes de distribution, sont devenues prédominantes.

Les feuilles sont au nombre de 702 dans 163 gr. et les inflorescences au nombre de 350 dans 112 gr., d'où :

Poids d'une feuille.....	0 ^{gr} 234
Poids d'une inflorescence.....	0,320

On voit quelle diminution considérable a subi, depuis le précédent stade, le poids de la feuille. Cela provient, nous le rappelons, de ce fait que cet organe s'est divisé.

Le dosage de l'eau a donné les résultats suivants :

	Poids		En centièmes.	
	frais.	sec.	Mat. sèche.	Eau.
Racines.....	93 ^{gr}	33 ^{gr} 6	36.1 %	63.9 %
Tiges.....	248	114,0	46.0	54.0
Feuilles.....	163	32,2	20.9	79.1
Inflorescences...	112	26,0	23.2	76.8
Plante entière.....	616	207,8	32.7	66.3

On a arraché 58 pieds et soumis leurs divers organes séparément à la distillation :

58 pieds d'absinthe ont fourni :				
	Racines : 11 ^{kg} ,9.	Tiges : 29 ^{kg} ,5.	Feuilles : 12 ^{kg} ,4.	Inflorescences. 6 ^{kg} ,8.
Essence séparée par décantation.	0 ^{gr} 00	5 ^{gr} 46	27 ^{gr} 10	17 ^{gr} 07
— extraite des eaux.....	3,55	2,17	3,90	1,88
— totale.....	3,55	7,63	31,00	18,95

Dans le lot distillé, on trouve :

Poids d'un pied : 1 ^{kg} ,045.....	Racines	205 ^{gr}
	Tiges.....	509
	Feuilles.....	216
	Inflorescences.....	117

PROPORTION D'HUILE ESSENTIELLE CONTENUE DANS 100 PARTIES									
DE RACINES		DE TIGES		DE FEUILLES		D'INFLORESCENCES		DE LA PLANTE ENTIÈRE	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîche.	sèche.
0,030	0,083	0,026	0,072	0,250	1,196	0,279	1,203	0,101	0,300

La racine, qui ne renfermait pas d'essence au 1^{er} stade, devient plus riche que la tige. Dans tous les organes, la proportion d'huile essentielle a augmenté. Dans la feuille, elle a doublé.

La formation de l'essence, par rapport à la matière sèche assimilée entre le 1^{er} et le 2^e stade considérés, est demeurée sensiblement la même qu'au début de la végétation.

Poids d'essence contenu dans				
les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflorescences d'un pied.	un pied.
61 ^{mgr}	132 ^{mgr}	535 ^{mgr}	327 ^{mgr}	1055 ^{mgr}

Maintenant encore, parmi les divers organes, c'est la feuille qui renferme la plus grande quantité absolue d'essence.

Depuis le stade précédent, on constate que 61 mgr. d'essence se sont accumulés dans les racines de chaque pied ; de plus, les inflorescences, qui ont pris naissance récemment, en renferment 327 mgr. Dans chaque individu, le poids de l'huile essentielle s'est accru : dans les tiges, de $132 - 26 = 106$ mgr. ; dans les feuilles, de $535 - 341 = 194$ mgr. ; dans la plante entière, de $1055 - 367 = 688$ mgr. *Il y a eu, par conséquent, formation d'une quan-*

tité importante d'essence jusqu'au moment de la floraison. Mais cette formation coïncide avec un accroissement de la plante ; et il convient de ne pas oublier que la proportion des matières odorantes, par rapport à la matière sèche, est demeurée sensiblement la même qu'au 1^{er} stade.

Continuons l'examen de la plante pendant que va s'accomplir le travail de la fécondation.

3^e STADE : 4 août 1905 (*floraison avancée*). — On trouve que, dans la plante fraîche, les divers organes sont représentés dans les proportions suivantes :

Racines.....	19.3 %
Tiges.....	41.7
Feuilles.....	16.1
Inflorescences.....	22.9

Les inflorescences ont subi un accroissement sensible depuis le précédent stade, mais les tiges demeurent toujours prédominantes.

Nous avons trouvé que 797 feuilles pesaient 160 gr. et 690 inflorescences, 338 gr., d'où :

Poids d'une feuille.....	0 ^{gr} 201
Poids d'une inflorescence.....	0,489

Les résultats du dosage de l'eau et de la matière sèche se traduisent par les nombres ci-dessous :

	Poids		En centièmes.	
	frais.	sec.	Mat. sèche.	Eau.
Racines.....	147 ^{gr}	62 ^{gr} 5	42.5 %	57.5 %
Tiges.....	280	132,0	47.1	52.9
Feuilles.....	160	56,0	35.0	65.0
Inflorescences.....	338	140,0	41.4	58.6
Plante entière.....	925	390,5	42.2	57.8

Pour la distillation, nous avons arraché 49 pieds, avec lesquels nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

49 pieds d'absinthe ont fourni :				
	Racines :	Tiges :	Feuilles :	Inflorescences.
	8 ^{gr} 9.	19 ^{gr} 3.	7 ^{gr} 4.	10 ^{gr} 8.
Essence séparée par décantation.	2 ^{gr} 67	2 ^{gr} 99	10 ^{gr} 81	10 ^{gr} 65
— extraite des eaux.....	1,62	2,16	3,93	2,68
— totale.....	4,29	5,15	14,74	13,33

On trouve pour le lot distillé :

Poids d'un pied : 940 gr.....	Racines	182 ^{gr}
	Tiges.....	392
	Feuilles.....	151
	Inflorescences.....	216

Le poids d'un pied a diminué.

PROPORTION D'HUILE ESSENTIELLE CONTENUE DANS 100 PARTIES									
DE RACINES		DE TIGES		DE FEUILLES		D'INFLORESCENCES		DE LA PLANTE ENTIERE	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîche.	sèche.
0,050	0,118	0,018	0,038	0,199	0,369	0,126	0,304	0,081	0,192

L'accumulation de l'essence dans les racines devient de plus en plus manifeste. Nous n'avons pas constaté de fait semblable dans le cas d'une plante annuelle.

La proportion d'huile essentielle diminue sensiblement dans les tiges, dans les feuilles et surtout dans les inflorescences. En un mot, elle diminue dans la plante, que l'on considère la matière fraîche ou la matière sèche. *C'est donc au début du développement de la plante que se forment le plus activement les composés odorants.*

Poids d'essence contenu dans

les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflorescences d'un pied.	un pied.
88mgr	105mgr	301mgr	272mgr	766mgr

Pour chaque pied, on constate, depuis le stade précédent : 1° qu'il s'est accumulé dans les racines $88 - 61 = 27$ mgr. d'essence ; 2° que le poids d'essence a baissé de $132 - 105 = 27$ mgr. dans les tiges ; de $535 - 301 = 234$ mgr. dans les feuilles ; de $327 - 272 = 55$ mgr. dans les inflorescences (1) ; enfin de $1055 - 766 = 289$ mgr. dans la plante entière.

La conclusion est qu'il y a eu *consommation de matières odorantes* par suite du travail de la fécondation. Elle est identique à celle que nous a suggérée le cas du basilic.

Une remarque s'impose ici au point de vue positif, remarque

(1) Cette diminution se produit malgré un accroissement du nombre des inflorescences : chaque pied en porte 442 au lieu de 366 au stade précédent.

relative à l'intérêt de choisir d'une façon judicieuse l'époque de la coupe des plantes à essences. Dans les expériences ci-dessus, selon que la récolte est effectuée le 10 juillet ou le 4 août, chaque pied fournit 1055 mgr. ou seulement 766 mgr. d'essence. Dans ce dernier cas on subit donc une perte d'environ 28 0/0 du précédent rendement absolu. En d'autres termes, nous arrivons encore à cette conclusion pratique qu'il y a intérêt à empêcher la fécondation de la fleur, ou bien à extraire l'essence avant que ce travail ne soit accompli.

Poussons plus loin les observations.

4^e STADE : 2 septembre 1905 (*floraison achevée*). — Les fleurs commencent de se dessécher, mais elles sont encore attachées à la plante, condition d'ailleurs indispensable pour que l'on puisse affirmer que les diminutions constatées éventuellement, en ce qui concerne les quantités d'essence, correspondent réellement à une consommation. Les feuilles se dessèchent aussi, mais un grand nombre d'entre elles proviennent d'une abondante poussée nouvelle qui s'est produite vers la base. C'est là une circonstance sur laquelle nous devons bien insister, car nous aurons plus loin à en déterminer l'influence.

Indiquons les proportions des divers organes dans le lot des plantes soumis à la distillation.

Racines.....	14.8 %
Tiges.....	36.0
Feuilles.....	28.1
Inflorescences.....	21.0

Les feuilles ont pris une plus grande importance relative depuis le stade précédent, à cause de la poussée nouvelle. Toute une partie de la plante se trouve ainsi rajeunie.

Le dosage de matière sèche et de l'eau a conduit aux nombres suivants :

	Poids		En centièmes.	
	frais.	sec.	Mat. sèche.	Eau.
Racines.....	108 ^{gr}	34 ^{gr}	31.4 %	68.6 %
Tiges.....	234	89	33.8	66.2
Feuilles.....	86	32	37.2	62.8
Inflorescences.....	91	47	51.6	48.4
Plante entière.....	519	202	39.0	61.0

Malgré la dessiccation des inflorescences et des vieilles feuilles, la plante entière se trouve plus riche en eau qu'au précédent stade.

Nous avons arraché 43 pieds pour la distillation :

43 pieds d'absinthe ont fourni :

	Racines : 6 ^{rs} .	Tiges : 14 ^{rs} ,6.	Feuilles : 11 ^{rs} ,4.	Inflorescences. 8 ^{rs} ,5.
Essence séparée par décantation.	1 ^{er} 58	"	19 ^{er} 53	5 ^{er} 40
— extraite des eaux	2,94	"	4,47	3,97
— totale	4,52	2 ^{er} , 43	24,00	9,37

Les nombres ci-dessous correspondent aux plantes formant le lot distillé :

Poids d'un pied : 942 gr.....	Racines.....	140 ^{gr}
	Tiges.....	339
	Feuilles.....	265
	Inflorescences.....	198

PROPORTION D'HUILE ESSENTIELLE CONTENUE DANS 100 PARTIES									
DE RACINES		DE TIGES		DE FEUILLES		D'INFLORESCENCES		DE LA PLANTE ENTIERE	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.
0,075	0,239	0,017	0,050	0,211	0,567	0,110	0,213	0,100	0,256

La proportion d'huile essentielle dans la racine a encore augmenté d'une façon considérable. Dans la matière sèche de la tige, la proportion d'essence a augmenté un peu ; dans la feuille sèche, elle n'a pas varié sensiblement. Dans l'inflorescence, nous constatons une diminution ; mais si nous examinons la plante entière, nous observons que celle-ci, par suite de la poussée nouvelle, s'est enrichie en essence après avoir subi des pertes notables.

Poids d'essence contenu dans				
les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflorescences d'un pied.	un pied.
105mgr	57mgr	558mgr	218mgr	938mgr

Donc, l'accumulation de l'essence dans les racines se continue. On en trouve, dans ces organes, $105 - 88 = 17$ mgr. de plus qu'au stade précédent. Par contre, le poids d'essence dans la tige a diminué de $105 - 57 = 48$ mgr., tandis que chez les feuilles on constate une augmentation de $558 - 301 = 257$ mgr., due à la poussée nouvelle, puisque la proportion de l'huile essen-

tielle dans la matière sèche n'a pas varié. Dans les inflorescences, $272 - 218 = 54$ mgr. d'essence ont disparu.

Si nous trouvons maintenant dans la plante entière une augmentation de $938 - 766 = 172$ mgr. du poids de l'essence, c'est à l'apparition de feuilles nouvelles que cette production doit être attribuée.

CONCLUSIONS.

Des résultats exposés dans ce qui précède, nous pouvons tirer un certain nombre de conclusions fondamentales en ce qui concerne la formation et la distribution successives des composés odorants chez les plantes. Ces conclusions, rapprochées de celles que nous avons formulées antérieurement, en particulier dans le cas d'une plante annuelle, le basilic, permettront de préciser le rôle physiologiques des huiles essentielles.

Nous venons de constater une fois encore que, chez la plante toute jeune, l'essence existe déjà en proportion abondante. La proportion de cette matière, comme son poids absolu, croît tout d'abord ; mais lorsque la floraison se produit, on observe, au contraire, une diminution et de la proportion et de la quantité absolue d'huile essentielle. En d'autres termes, *il se forme activement de l'essence jusqu'au moment de la floraison*. Ensuite, alors que la fleur accomplit ses fonctions, on voit disparaître une partie importante de l'essence : *cette matière est consommée pendant que s'effectue le travail de la fécondation*. Il n'est pas impossible qu'il continue de se former des composés odorants, mais ce que l'on peut affirmer, c'est que leur consommation l'emporte sur leur formation. Nous retrouvons là une conclusion qui met en lumière le rôle physiologique des huiles essentielles dans les plantes et les définit comme des substances participant à la dépense engagée par l'organisme végétal pour assurer la reproduction de l'espèce.

Cette conclusion a, au point de vue pratique, une répercussion digne d'intérêt. Il suffit, en effet, de se rappeler les différences marquant les variations du poids de l'essence dans un pied d'absinthe, pour se rendre compte de la perte que l'on subit en ne faisant la récolte qu'après la fécondation de la fleur. Si, à la fin de la végétation, nous avons observé la formation d'une nouvelle quantité d'essence, c'est à l'apparition de jeunes pousses que nous devons l'attribuer. De sorte qu'en réalité la perte demeure intégrale.

Pour constater la généralité de ces conclusions, qu'il s'agisse

d'une plante vivace ou d'une plante annuelle, il suffit de se reporter aux résultats obtenus antérieurement avec le basilic, en ce qui concerne les variations subies par le poids d'essence dans chaque pied au fur et à mesure de la végétation.

Examinons maintenant, en particulier, chacun des organes végétaux.

La racine d'absinthe jeune ne renferme pas d'huile essentielle ; la tige en contient peu, tandis que la feuille est fort riche. Plus tard, au début de la floraison, de l'essence apparaîtra dans la racine où sa proportion ira ensuite en croissant, ainsi que son poids absolu. La perte d'essence que l'on constate lors de la fécondation est éprouvée par les tiges, les feuilles et les inflorescences.

N° 44. — Sur un cryoscope de précision ; par M. H. GIRAN.

Dans les déterminations cryoscopiques précises, il importe de maintenir, pendant un certain temps, le liquide cryoscopé dans une enceinte à température constante et aussi voisine que possible du point de congélation que l'on doit observer. M. Ponsot (*Ann. de Ch. et de Ph.* [7], t. 10, p. 79) arrive à ce résultat en entourant l'éprouvette cryoscopique d'une solution saline saturée, refroidie à la température de formation de son cryosel. Raoult (*Ann. de Ch. et de Ph.* [7], t. 16, p. 162) refroidissait avec de l'éther dont il réglait convenablement la vitesse d'évaporation.

L'inconvénient de la première méthode est que l'on ne connaît qu'un petit nombre de mélanges, dont les points cryohydratiques soient situés au voisinage des températures auxquelles on opère le plus souvent et, de plus, ce procédé ne permet de faire varier la température que par sauts brusques. L'appareil de Raoult présente une plus grande souplesse et permet de refroidir d'une manière régulière et continue : mais les températures inférieures à 0° ne s'obtiennent que difficilement et au bout d'un temps assez long.

J'ai pensé que l'on pourrait remédier à ces inconvénients en remplaçant l'éther par du chlorure de méthyle (1). Le cryoscope que j'ai imaginé, et qui a été construit très soigneusement par

(1) Un cryoscope, basé sur le même principe, et destiné à l'examen des liquides physiologiques, a été imaginé récemment par M. le docteur Balhazard, qui n'en a publié, ni l'étude méthodique, ni la description. J'ai connu l'existence de cet appareil, il y a quelques jours à peine, en consultant un

M. Golaz, se compose d'un cylindre en fer de 15 cm. de diamètre, 18 cm. de hauteur et 0^{cm},5 d'épaisseur. Il porte, en son centre, un moufle de 3^{cm},5 de diamètre qui descend jusque près du fond de l'appareil. Dans ce moufle pénètre, presque à frottement, une éprouvette en laiton de 0^{cm},2 d'épaisseur et, dans celle-ci, se trouve l'éprouvette cryoscopique en verre. L'espace, d'ailleurs très faible, compris entre ces deux dernières éprouvettes, est rempli d'alcool. Un autre moufle, beaucoup plus petit, contient un peu de mercure; il est destiné à loger un thermomètre qui donnera la température du chlorure de méthyle.

La face supérieure du cryoscope porte deux robinets pointeaux, l'un pour le remplissage, l'autre pour l'évaporation. Ce dernier est particulièrement construit avec soin et sa clef porte un index qui se meut en face d'un cadran divisé en degrés. L'appareil est plongé dans de la sciure de bois et sa face supérieure est recouverte d'un feutre épais.

Dans les expériences de précision, le liquide cryoscopé est régulièrement agité, suivant la méthode déjà employée par Raoult, au moyen d'une petite ailette en platine placée autour du réservoir du thermomètre; celui-ci, fixé au centre d'une roue dentée horizontale mue par un petit moteur à air chaud, reçoit un mouvement de rotation autour de son axe.

Pour remplir l'appareil, on réunit le robinet de remplissage à un récipient contenant du chlorure de méthyle liquéfié; on refroidit de quelques degrés le cryoscope, par exemple en évaporant le liquide résidu des expériences antérieures, et on ouvre les robinets de communication. Il faut avoir soin, après avoir rempli complètement le cryoscope, de faire échapper une certaine quantité du liquide qu'il contient pour permettre sa dilatation. Il suffit, pour cela, d'ouvrir le robinet d'environ 360° pendant 8 ou 10 minutes.

L'appareil étant chargé et séparé du récipient qui a servi à le remplir, si l'on ouvre le robinet d'évaporation, il se refroidit très rapidement; ainsi, avec une ouverture de 2° < 360°, il suffit de 15 minutes pour abaisser la température du liquide cryoscopé de +14° à -2°.

Une détermination cryoscopique ordinaire, ayant, par exemple,

petit catalogue supplémentaire de la Société centrale de produits chimiques de l'année 1906. Le cryoscope du docteur Balthazard, par sa construction même, paraît d'ailleurs destiné à des déterminations pratiques et rapides, plutôt qu'à des mesures de précision. Mon appareil peut donc, tout au moins, en être considéré comme un perfectionnement.

pour but la mesure d'un poids moléculaire, n'exige pas plus de 25 minutes.

Pour les mesures très précises, il importe que la *température convergente* soit aussi constante que possible et très voisine du point de congélation du liquide étudié (Raoult indique qu'elle ne doit pas en différer de plus de 0°,05). J'en ai déterminé la valeur, dans mon appareil, pour divers angles d'ouverture du pointeau d'évaporation. Voici quelques résultats (θ désigne la température dans l'éprouvette cryoscopique, τ le temps à partir du moment où cette température devient constante et ω l'angle d'ouverture du pointeau) :

τ	θ	ω	τ	θ	ω	τ	θ	ω
0 m.	-0° 87	62°	0 m.	+1° 03	68°	0 m.	-9° 01	26°
30 m.	-0,87	"	30 m.	+1,025	"	15 m.	+9,01	"
1 h.	-0,86	"	1 h.	+1,03	"	30 m.	+9,01	"
			1 h. 15 m.	-1,03	"	45 m.	+9,01	"
			1 h. 45 m.	+1,03	"	1 h.	+9,01	"
0 m.	-1° 23	63°				1 h. 15 m.	+9,01	"
30 m.	-1,25	"	0 m.	-5° 05	102°	1 h. 45 m.	+9,01	"
1 h.	-1,26	"	30 m.	-5,04	"	2 h.	+9,01	"
1 h. 30 m.	-1,265	"	1 h.	-5,03	"			
2 h.	-1,27	"	1 h. 30 m.	-5,015	"			
2 h. 30 m.	-1,27	"						
3 h.	-1,26	"						
3 h. 30 m.	-1,26	"						
4 h.	-1,27	"						

On voit qu'il est facile de maintenir constante, pendant longtemps, cette température convergente, ce qui permet d'exécuter des déterminations cryoscopiques très précises.

On peut, d'ailleurs, évaluer approximativement, par un calcul simple, quel est l'angle dont on doit ouvrir le pointeau pour obtenir une température convergente déterminée. Il suffit d'écrire qu'il y a équilibre de température quand le refroidissement produit par l'évaporation est égal à l'échauffement dû au rayonnement extérieur.

Le refroidissement produit par l'évaporation est proportionnel au poids q de CH_3Cl évaporé dans l'unité de temps :

$$R = k \cdot q;$$

q croît avec la tension de vapeur f du chlorure de méthyle et avec l'angle d'ouverture ω du pointeau.

Si nous admettons que q soit proportionnel à f et à ω , le refroidissement pourra s'exprimer par :

$$R = k_1 \cdot f \cdot \omega.$$

Soit t la température ambiante ; l'échauffement dû au rayonnement extérieur aura pour expression :

$$E = k_2(t - \theta).$$

L'équation d'équilibre sera donc :

$$(1) \quad f\omega = k(t - \theta).$$

Cette équation, appliquée aux résultats que j'ai cités plus haut, m'a fourni des valeurs de K qui varient de 700 à 818 ; leur valeur moyenne est, pour mon appareil, $K = 790$, f étant exprimé en centimètres de mercure.

Il importe de compter l'angle ω à partir du moment où le gaz commence à se dégager.

Réciproquement, connaissant K , on peut déduire de l'équation (1) l'angle ω dont il faudra tourner le pointeau pour obtenir un refroidissement déterminé.

Voici, par exemple, pour les expériences déjà citées, quelles seraient les valeurs de ω calculées :

ω Observé.	ω Calculé.
62°	60°
63	64
68	67
102	105
26	19

La concordance est suffisante, sauf pour la dernière expérience, ce qui tient, sans doute, à ce que, l'angle d'ouverture étant très petit, l'influence du frottement du gaz contre les parois du pointeau se fait plus vivement sentir.

Cet angle d'ouverture étant connu à 2 ou 3 degrés près, on arrive vite, par tâtonnements, à réaliser exactement la température convergente dont on a besoin.

Pour obtenir une température déterminée, on commence par ouvrir largement (de un ou deux tours, par exemple) le pointeau d'évaporation, jusqu'à ce que la température du *chlorure de méthyle* soit inférieure de 2 ou 3 degrés à celle que l'on veut obtenir ; on ferme alors le pointeau pendant quelques minutes, jusqu'à ce que l'équilibre de température entre le chlorure de méthyle et l'éprouvette cryoscopique (qui se refroidit plus lentement) soit à peu près établi. Généralement, la température ainsi réalisée est un peu plus élevée que celle que l'on désire ; on donne alors au pointeau une ouverture supérieure de quelques degrés à celle qui

a été calculée et, lorsqu'on a atteint le refroidissement voulu, on ramène exactement le pointeau à sa valeur calculée. Si la constance de la température n'était pas encore tout à fait réalisée, on y arriverait vite, après quelques tâtonnements, en faisant varier ω par petites quantités.

Ce cryoscope, dont la capacité est de 2^{lit},70, consomme, en moyenne, 1 centime de chlorure de méthyle par minute. Il permet d'opérer avec des liquides dont le point de congélation peut aller jusqu'à -22° .

N° 45. — Remarques sur le dosage gazométrique des sels de cuivre par le sulfate d'hydrazine. Réponse à une note de M. Enrico Rimini ; par MM. de GIRARD et de SAPORTA.

Nous avons publié dans le *Bulletin* (t. 31, p. 905) un procédé de dosage gazométrique à froid des sels de cuivre par le sulfate d'hydrazine, lequel a été l'objet de critiques de la part de M. Enrico Rimini (*Bulletin*, t. 36, p. 869). Comme les résultats différents des nôtres que ce chimiste a obtenus proviennent sans doute des conditions différentes aussi dans lesquelles il s'est placé, nous croyons utile d'indiquer notre façon d'opérer et les précautions prises pour éviter les variations de température, causes d'erreurs notables dans ce genre de déterminations.

L'appareil qui nous a servi est dans le genre de celui décrit par M. Porcher, de Lyon, pour le dosage gazométrique des sels ammoniacaux. Il permet d'introduire des quantités successives du réactif dans le flacon contenant le sel de cuivre sans faire changer la pression qui reste la même, dans les différentes parties de l'appareil, pendant toute la durée de l'expérience.

Nous employons un mélange à volume égal d'une solution saturée de sulfate d'hydrogène à 30/0 et de soude caustique à 36° B (25 cm³ d'hydrazine et 25 cm³ de soude). Ce mélange, qui dégage de la chaleur, est ramené à la température de 14-15°. Le sel de cuivre, transformé en sulfate, est dissous dans l'eau et la solution saturée avec de la soude, si c'est nécessaire, est aussi refroidie à la même température de 14-15° (1 gr. à 4 gr. de sel cuivrique dans 20 à 50 cm³ environ d'eau). On fait arriver le mélange alcalin dans le sel de cuivre en agitant vivement, tant que le volume d'azote dégagé augmente. Lorsqu'il est devenu stationnaire, le flacon est placé dans un vase plein d'eau et l'on attend qu'il soit revenu à la température initiale. Il ne reste plus alors qu'à lire le

thermomètre, le baromètre, et à ramener le volume gazeux observé à 0° et à 760.

Voici les nombres obtenus en prenant des volumes variables d'une même solution, renfermant 80 gr. de sulfate de cuivre pur et cristallisé dans un litre d'eau distillée. L'on voit que ces nombres se rapprochent beaucoup des chiffres indiqués par la théorie. La différence est tantôt positive, tantôt négative.

				Théorie.
10 cc. de liqueur ont donné	18 cc. d'azote			17,9 ^{gr}
15	—	26,9	—	26,8
20	—	36	—	35,8
25	—	44,4	—	44,7
30	—	53	—	53,6
35	—	62,6	—	62,6
40	—	71,3	—	71,6
50	—	89,3	—	89,4

M. Rimini a observé un dégagement d'azote plus grand qu'il attribue à l'action secondaire de l'hydrazine sur le protoxyde de cuivre d'abord formé. Nous n'avons jamais constaté à froid cette réduction plus avancée. Le précipité obtenu a la couleur jaune rougeâtre de l'hydrate d'oxyde cuivreux et se dissout très facilement, à froid, dans l'acide chlorhydrique sans laisser de résidu de cuivre métallique.

Si, prenant comme tare le dégagement d'azote correspondant à un poids donné de sulfate de cuivre, on calcule la dose de sel cuivrique contenu dans 30-40-50 cm³ de la solution ci-dessus, on trouve les nombres suivants :

				Calculé d'après la tare.
30 cc. renfermant	2,40 ^{gr}	de sulfate		2,41 ^{gr}
40	—	3,20	—	3,19
50	—	4	—	3,97

Ces nombres satisfaisants montrent le degré d'exactitude que comporte cette méthode.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Densité de l'acide chlorhydrique gazeux; poids atomique du chlore; Ph.—A. GUYE et G. TER-GAZARIAN (*C. R.*, t. 143, p. 1233; 31.12.1906). — Les divergences entre les récentes déterminations du poids atomique de Cl ont engagé les auteurs à reprendre la détermination de la densité de HCl. La méthode employée consistait à peser un ballon rempli de gaz à 0° sous la pression atmosphérique. Le gaz HCl, préparé par la réaction de SO^4H^2 sur NaCl, était desséché par SO^4H^2 et P^2O^5 , puis liquéfié et soumis à plusieurs distillations fractionnées avec élimination, à chaque opération, des produits de tête et de queue.

On a trouvé pour le poids du litre normal 1^{er}6398 (moyenne de 4 déterminations). Le poids moléculaire du gaz HCl a été calculé par la méthode de réduction à 0° des éléments critiques.

On en a déduit, pour le poids atomique du chlore: 35.461 ($\text{H}=1.008$). Ce nombre concorde bien avec celui de MM. Dixon et Edgar (35.463) et avec la valeur (35.460) déduite du rapport Ag: Cl pour $\text{Ag} = 107.89$. Les auteurs le considèrent néanmoins comme provisoire.

R. MARQUIS.

Sur le poids atomique absolu du dysprosium; Gustave-D. HINRICHS (*C. R.*, t. 143, p. 4143; 24.12.1906).

Sur un composé colloïdal du thorium avec de l'uranium; Béla SZILARD (*C. R.*, t. 143, p. 1145; 24.12.1906).

Action des silicates alcalins sur les sels métalliques solubles; Robert DOLLFUS (*C. R.*, t. 143, p. 1148; 24.12.1906).

Sur quelques sulfates de vanadium tétravalent; Gustave GAIN (*C. R.*, t. 143, p. 1151; 24.12.1906). — En faisant bouillir avec un peu de SO^4H^2 la liqueur bleu d'azur obtenue en traitant le mélange de V^2O^3 et V^3O^5 par une sol. saturée de SO^2 (Voir *Bulletin*, t. 1 p.), puis évaporant jusqu'à apparition de vapeurs de SO^4H^2 et laissant cristalliser, l'auteur a obtenu un sulfate en cristaux bleu d'azur, de formule $2\text{V}^2\text{O}^4.5\text{SO}^3.18\text{H}^2\text{O}$.

Un deuxième sulfate a été obtenu en partant du sulfate $2V^2O^4.3SO^3.10H^2O$ (*loc. cit.*). On le dissout dans SO^4H^2 ét., puis on évapore et laisse cristalliser. Les cristaux bleu turquoise obtenus ont pour formule $2V^2O^4.6SO^3.20H^2O$. En opérant de la même façon avec un grand excès de SO^4H^2 on obtient des cristaux bleu vert du sulfate: $2V^2O^4.7SO^3.20H^2O$.

L'acide hypovanadique hydraté, dissous dans l'ac. SO^4H^2 plus ou moins étendu, donne naissance à deux nouveaux sulfates: $2V^2O^4.9SO^3.22H^2O$ et $2V^2O^4.10SO^3.24H^2O$, constitués par des poudres microcristallines bleu clair.

R. MARQUIS.

Sur un nouveau siliciure de manganèse; G. GIN (*C. R.*, t. 143, p. 1229; 31.12.1906). — Ce siliciure, Si^2Mn^3 , a été obtenu par réduction de la rhodonite au four électrique. Il se présente en cristaux prismatiques droits, allongés, d'un éclat brillant et gras rappelant en moins blanc celui du nickel poli. Il est très fragile, racle le verre et non le corindon. $D_{15} = 6.05$. F. entre 1250° et 1300° .

Le chlore l'attaque au rouge avec incandescence. L'oxygène pur l'attaque superficiellement vers 500° ; l'eau ne l'attaque qu'au rouge vif. Les hydracides gazeux l'attaquent facilement. SO^4H^2 est sans action; NO^3H , l'eau régale et l'ac. HCl l'attaquent à chaud; l'ac. HF, à froid. La potasse, les carbonates alcalins et le mél. $CO^3K^2 + NO^3K$ en fusion l'attaquent énergiquement.

R. MARQUIS.

Sur la solubilité du carbone dans le protosulfure de manganèse; M. HOUDARD (*C. R.*, t. 143, p. 1230; 31.12.1906). — L'auteur montre, par une série d'expériences, que le carbone est soluble dans le sulfure de Mn fondu au four électrique. Le maximum de cette solubilité est situé vers 3.2 0/0. Dans ces expériences, le carbone dissous se retrouve à l'état de graphite non foisonnant, soit qu'on parte du carbone amorphe, soit qu'on parte du diamant.

R. MARQUIS.

Sur le spectre de phosphorescence ultra-violet des fluorines. Variations du spectre de phosphorescence d'un même élément dans un même diluant; G. URBAIN et G. SCAL (*C. R.*, t. 144, p. 30; 7.1.1907). — Les auteurs ont examiné le spectre de phosphorescence cathodique ultra-violet de quinze échantillons de fluorines de toutes couleurs et de toutes provenances. Dans tous ces échantillons, la présence des terres rares se manifeste par

l'apparition des bandes de phosphorescence cathodique ultraviolettes du gadolinium.

En comparant le spectre du gadolinium dans les fluorines naturelles et dans des fluorines de synthèse, les auteurs ont observé des différences profondes d'intensité entre les bandes de même longueur d'onde. Ils ont trouvé que ce phénomène était dû à la dilution plus ou moins grande de la gadoline dans le fluorure de calcium.

La physionomie du spectre de phosphorescence est modifiée non seulement par la dilution, mais aussi par les circonstances de l'excitation. En effet, si les rayons cathodiques et la lumière ultraviolette provoquent dans les fluorines des bandes de phosphorescence de même longueur d'onde, les bandes ont souvent des intensités relatives très différentes.

Il en résulte que le spectre de phosphorescence d'un élément dans un diluant ne saurait être considéré comme un bloc invariable. Un élément possède plusieurs spectres de phosphorescence comme il possède plusieurs spectres de gaz (flamme, arc, étincelle) qui peuvent apparaître simultanément avec des éclats variables suivant les circonstances de l'excitation. Ces spectres sont profondément modifiés par la dilution comme le sont également les spectres de gaz. Il existe ainsi une grande analogie entre les variations des spectres de phosphorescence et celles des autres spectres, et il semble bien difficile d'admettre que les variations spectrales d'un même élément soient dues exclusivement à des dissociations successives des particules élémentaires. Ces dernières paraissent plutôt avoir divers modes de vibration correspondant chacun à un système de raies.

R. MARQUIS.

Sur la cryoscopie des solutions de colloïde hydrochloroferrique ; J. MALFITANO et L. MICHEL (*C. R.*, t. 143, p. 1141 ; 24.12.1906). — Les auteurs ont déterminé le pt de congélation d'une solution de colloïde hydrochloroferrique et, comparative-ment, celui du liquide intermicellaire obtenu par filtration au travers d'une paroi de collodion. Les résultats obtenus montrent :

1° que la méthode cryoscopique ne peut servir à déterminer la masse des micelles, au moins pour le colloïde hydrochloroferrique ;

2° que la présence des micelles doit déterminer des modifications dans l'état d'ionisation des électrolytes du liquide intermicellaire ;

3° enfin, que la quantité d'ions en rapport avec les micelles et qui

la suivent quand on l'élimine, doit être extrêmement faible, car elle échappe aux mesures cryoscopiques.

R. MARQUIS.

Sur le point de fusion des hydrocarbures homologues du méthane ; D.-E. TSAKALOTOS (*C. R.*, t. 143, p. 1235; 31.12.1906).

— En construisant la courbe des points de fusion des carbures méthaniques en fonction du nombre d'atomes de carbone, on constate qu'elle est régulière depuis $C^{16}H^{32}$ jusqu'à $C^{60}H^{122}$. Les points de fusion de ces hydrocarbures (de C^{16} à C^{60}) peuvent être

calculés d'après la formule empirique $\Delta_n = \frac{85 - 0.01882(n-1)^2}{n-1}$

dans laquelle Δ_n est la différence entre le point de fusion d'un carbure et celui de son homologue supérieur et n le nombre d'atomes de carbone du carbure. L'auteur montre, dans un tableau, la concordance entre ces points de f. calculés et ceux observés. Cette concordance ne fait défaut que pour le terme $C^{35}H^{72}$.

R. MARQUIS.

Chloruration, en chimie organique, en présence de chlorure thalleux ; V. THOMAS (*C. R.*, t. 144, p. 32; 7.1.1907). — La chloruration du benzène par Cl en présence de chlorure thalleux conduit aux mêmes résultats que l'action de $FeCl_3$ (voir *Bulletin*, t. 19, p. 459, 21, p. 181, 286). La chloruration de C^6H^5Br , effectuée vers 100° , fournit les 3 chlorobromobenzènes et un mél. inséparable de formule brute $C^6H^3Cl^2Br$. Il ne se forme pas de produits chlorés ne contenant plus de Br. — La chloruration du p.-dibromobenzène fournit, entre autres, le trichlorobromobenzène f. à 138° . La chloruration de C^6H^5I donne un mélange de dér. chloriodés d'où l'on a pu isoler les trois isomères C^6H^2ClI et un composé $C^6H^2Cl^2I$ f. à $106-107^\circ$ qui donne un dérivé mononitré f. à $57-58^\circ$ et deux dérivés polynitrés dont l'un, f. à 177° , crist. en aig. blanches et l'autre, f. à 279° , crist. en lamelles jaune doré.

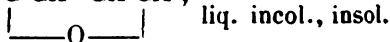
R. MARQUIS.

Sur la lactone butyrique et le glycol succinique biméthylé dissymétrique ; Louis HENRY (*C. R.*, t. 143, p. 1221, 31.12.

1906). — La lactone butyrique $\begin{array}{c} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CH^2 \end{array} > O$ réagit avec l'iodure

de magnésium-méthyle pour donner le *glycol succinique biméthylé* $(CH^3)^2 : C(OH)-CH^2-CH^2-CH^2-OH$. Celui-ci est un liquide incol., épais et visqueux, bouillant à 158° sous 65 mm. et à 222° sous 774 mm. Il est sol. dans l'eau, l'éther, l'acétone, le benzène,

insol. dans l'éther de pétrole. Traité par le chlorure d'acétyle, il donne une *chloroacétine* $(CH^3)^2 : CCl-CH^2-CH^2-CH^2-O-C^2H^3O$, liquide incol., éb. à 132° sous 70 mm. et à 190° sous 747 mm. avec légère décomposition. Le glycol se dissout dans HCl fumant en se transformant en oxyde $(CH^3)^2 : C-CH^2-CH^2CH^2$,



dans l'eau, éb. à 95° sous 756 mm. — La *monochlorhydrine* $(CH^3)^2.C(OH)-CH^2-CH^2-CH^2Cl$ résulte de l'action du γ -chlorobutyrate d'éthyle sur le bromure de méthylmagnésium. Cette chlorhydrine est liq. et se décomp. par dist., même sous pression réduite, partie en l'oxyde déjà cité et partie en chlorure non saturé $(CH^3)^2 : C=CH-CH^2-CH^2Cl$ qui bout à 135°. Elle est aisément éthérifiée par HCl fumant et fournit ainsi la *dichlorhydrine* $(CH^3)^2 : CCl-CH^2-CH^2-CH^2Cl$, liq. bouillant à 179-180°.

R. MARQUIS.

**Sur un dérivé tétrabromé de la méthyléthylcétone ; H. PAS-
TUREAU** (*C. R.*, t. 143, p. 967 ; 10.12.1906). Le brome agit sur le superoxyde de la méthyléthylcétone en donnant une cétone tétrabromée dont la constitution est $CH^2Br-CO-CH^2.CBr^3$. Elle crist. en octaèdres à base rhombe, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool bouillant, peu sol. dans l'alcool froid, d'une odeur irritante, f. à 50°.

Traitée à l'ébullition par une sol. aqueuse de CO^3K^2 , cette cétone tétrabromée se transforme en acétol.

R. MARQUIS.

Sur une réaction colorée des sucres réducteurs donnée par le m.-dinitrobenzène en milieu alcalin ; CHAVASSIEU et MOREL (*C. R.*, t. 143, p. 966 ; 10.12.1906). — Les auteurs ont observé que le m.-dinitrobenzène, employé en milieu alcalin (1 gr. de m.-dinitrobenzène, 100 cc. d'alcool et 35 cc. de NaOH à 33 0/0) donne avec les sucres réducteurs une coloration violette. Avec le lévulose, l'apparition de la coloration est beaucoup plus rapide qu'avec les sucres aldéhydiques. Les aldéhydes et les cétones donnent aussi, avec le même réactif, une coloration, mais celle-ci est rouge.

R. MARQUIS.

Sur l'emploi de la lumière polarisée pour la recherche microscopique des amidons composés du riz et du maïs dans la farine de froment ; G. GASTINE (*C. R.*, t. 144, p. 35 ; 7.1.1907).

Présence, dans le *Viburnum Tinus*, d'un glucoside à acide valérianique ; par **M. Em. DANJOU** (*C. R. Soc. biol.*, 10 novembre 1906, p. 405). — Le *Viburnum Tinus* ou laurier-tin contient un glucoside dédoublable par l'émulsine.

Ce glucoside diffère des glucosides jusqu'à présent décrits en ce qu'il existe, dans les produits de son hydrolyse diastasique, un acide volatil, qu'on peut caractériser comme étant de l'ac. valérianique.

ARTHUS.

Quelques propriétés de la globuline du sérum sanguin de l'homme, précipitable par l'acide acétique ; par **M. G. PATEIN** (*C. R. Soc. biol.*, 10 novembre 1906), p. 403). — La sérumblobuline, précipitable par neutralisation du sérum sanguin de l'homme, est une substance bien définie : elle contient du soufre, mais pas de phosphore ; ce n'est donc pas une nucléoprotéide. Elle est constituée par 2 globulines, différant par leur solubilité dans le chlorure de sodium. En solution neutre dans le chlorure de sodium, elle est coagulable à 78° ; en suspension à l'état de précipité dans un liquide très légèrement acidulé par l'acide acétique, elle est entièrement coagulée au-dessous de 56°. En aucune condition, elle n'est coagulée à 64°, température indiquée pour la coagulation de la fibrinoglobuline ; elle est donc tout à fait différente de cette dernière substance.

ARTHUS.

Recherche du saccharose et des glucosides dans quelques plantes de la famille des renonculacées ; par **M. O. REMEAUD** (*C. R. Soc. biol.*, 10 novembre 1906, p. 400). — La plupart des plantes de la famille des renonculacées, examinées par l'auteur de ce travail, contiennent du saccharose et un glucoside dédoublable par l'émulsine, telles sont notamment : anemone pulsatilla, a. nemorosa, ranunculus fluitans, r. repens, r. bulbosus, ficaria ranunculoïdes, helleborus foetidus, caltha palustris, clematis vitalba, etc.

ARTHUS.

Sur l'existence de la prulaurasine dans le cotoneaster microphylla ; par **M. H. HERISSEY** (*C. R. Soc. biol.*, 10 novembre 1906, p. 399). — L'auteur a décrit précédemment un glucoside cyanhydrique, isolé par lui à l'état pur et cristallisé en partant des feuilles du laurier-cerise. Ce glucoside, la prulaurasine, vient d'être retrouvé, avec tous ses caractères, dans les feuilles du cotoneaster microphylla.

ARTHUS.

Sur la nature chimique du glucoside cyanhydrique contenu dans les semences d'eryobotrya japonica ; par **M. H. HERISSEY** (*C. R. Soc. biol.*, 21 juillet 1906, p. 98). — Les semences d'eryobotrya japonica ou néflier du Japon, arbuste actuellement acclimaté dans la région méditerranéenne et dont les fruits sont comestibles, contiennent un glucoside pouvant donner, par décomposition, de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque.

M. Herissey est parvenu à isoler ce glucoside, à l'état cristallin, en quantité suffisante pour en déterminer avec certitude la nature. C'est un produit incolore, possédant un pouvoir rotatoire, $\alpha_D = -38,7$, donnant, par l'action de l'émulsine, du glucose, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique en quantités égales à celles que donnerait l'amygdaline. Son point de fusion, sa composition chimique centésimale et son poids moléculaire sont ceux de l'amygdaline.

Ce glucoside est le seul existant dans les semences ; il n'existe pas dans les autres parties de la plante. ARTHUS.

Spectres d'absorption ultra-violetts de l'ovalbumine et de la sérualbumine cristallisées ; Ch. **DHÉRÉ** (*C. R. Soc. biol.*, 24 novembre 1906, p. 454-456). — Les déterminations ont été faites avec de l'ovalbumine de poule et de la sérualbumine de cheval, préparées à l'état cristallin selon les indications de Hopkins et de Cohn.

Le point le plus important de cette note est que les spectres des deux substances, tout en présentant de grandes analogies, ne sont pas identiques, nouveau fait à l'appui de la distinction des deux substances. ARTHUS.

Digestion des glucosides et des hydrates de carbone chez les mollusques terrestres ; **BIERRY** et **GIAJA** (*C. R. Soc. biol.*, 24 novembre 1906, p. 485-486). — **Sur la présence de l'émulsine chez les animaux marins ;** **GIAJA** (*C. R. Soc. biol.*, 24 novembre 1906, p. 486-488). — Les mollusques terrestres, helix, limax, lymnæa, planorbis, possèdent une lactase et une émulsine très actives. Le suc sécrété par leur hépato-pancréas peut hydrolyser le maltose, le saccharose, le raffinose.

Les sucs digestifs des gastéropodes et des lamellibranches marins examinés, aplysia, patella, trochus, buccinum, doris, haliotis, tapes, pecten, mya, mytilus, contiennent de l'émulsine. Cette diastase n'a pu être constatée chez les mollusques céphalopodes ; mais elle existe chez les asitrées et chez les oursins. ARTHUS.

Dosage de l'alcool dans des mélanges de vapeur d'alcool et d'air; Maurice NICLOUX (*C. R. Soc. biol.*, 24 novembre 1906, p. 492-494). — La méthode consiste à faire barbotter l'air contenant les vapeurs d'alcool dans des barboteurs à eau d'une disposition particulière imaginée par l'auteur. L'alcool étant arrêté, il suffit d'en faire le dosage, par le procédé Nicloux, au bichromate.

Pratiquement, on fait barbotter dans trois barboteurs, à la vitesse de 20 litres à l'heure : le premier barboteur retient presque la totalité des vapeurs alcooliques ; le second retient les dernières traces ; le troisième est témoin de la rétention totale dans les deux premiers.

Ce procédé est applicable à l'étude de l'élimination des vapeurs alcooliques par les poumons et par la peau.

ARTHUS.

Dosage de petites quantités d'éther (oxyde d'éthyle) pur (*C. R. Soc. biol.*, 8 décembre 1906, p. 577). **Méthode de dosage de petites quantités d'éther (oxyde d'éthyle) : 1° dans l'air ; 2° dans le sang ou dans un liquide quelconque de l'organisme ; 3° dans les tissus** (*C. R. Soc. biol.*, 15 décembre 1906, p. 606) ; par **Maurice NICLOUX**. — L'éther est supposé en dissolution dans l'eau ou dans l'ac. sulfurique étendu de son vol. d'eau. Le principe de la méthode de dosage est le suivant : Si on traite une solution aqueuse ou sulfurique d'éther par le bichromate de potasse et l'ac. sulfurique, l'éther est oxydé et passe, pour la plus grande partie, à l'état d'ac. acétique ; quant au bichromate, il est réduit et passe à l'état de sulfate de sesquioxyle de chrome ; or, comme la couleur des sels de chrome très étendus est vert bleu, le moindre excès de bichromate, dès que tout l'éther est oxydé, fait passer la liqueur vert bleuâtre du sulfate de sesquioxyle de chrome au vert jaunâtre, indiquant ainsi la limite de la réaction.

Pour doser l'éther contenu en petite quantité dans l'air, on fait barbotter celui-ci, à la vitesse de 4 à 5 litres à l'heure, à travers des barboteurs contenant de l'ac. sulfurique étendu de son vol. d'eau. L'éther est ensuite dosé par le bichromate sulfurique dans cette solution sulfurique.

Pour doser l'éther dans le sang ou dans un liquide de l'organisme, on verse, dans 65 cc. d'une sol. sat. à froid d'ac. picrique, 10 cc. de sang ou de liquide ; on ajoute 1 gr. d'ac. picrique en nature et on distille dans l'appareil de Schloesing-Aubin. Les produits de distillation viennent se condenser dans 10 cc. d'eau dis-

tillée; on arrête la distillation quand il est passé 15 à 20 cc. de liquide. Dans ce liquide, on dose l'éther par le bichromate.

Pour doser l'éther dans les tissus de l'organisme, les tissus sont coupés en menus morceaux au sein d'une solution saturée d'acide picrique, puis on distille comme pour le sang. ARTHUS.

ERRATUM

Cahier du 5 février 1907 du *Bulletin*, à la page 58 pour l'expérience n° 4 du mémoire de M. Baubigny.

Lire : 0^{sr},0376 pour BaSO⁴ recueilli et *non pas* 0^{sr},0966.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 MARS 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. BRUNET (J. A.), docteur en pharmacie, 10, rue Victor-Hugo, à Bayonne ;

M. BOULUD (Raymond), pharmacien en chef de l'hospice de l'Antiquaille, chef du laboratoire de la Faculté de médecine, 17, quai de l'Archevêché, à Lyon.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. KARL (Adrien), 43, rue Denfert-Rochereau, présenté par MM. FREUNDLER et H. DUVAL ;

M. THOMAS (Pierre), préparateur à la Faculté des sciences et à l'Institut Pasteur, 77, rue Blomet, présenté par MM. KAYSER et BERTHAND.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. BALTA DE CELA (Joseph), professeur de chimie industrielle à l'École supérieure d'industrie, à Tarrasa (Espagne), présenté par MM. BOUVEAULT et BÉHAL ;

M. FUCHS (Carlos), docteur ès sciences, 13, rue de Naples, à Paris, présenté par MM. HALLER et BAUER.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach.

M. Jouve fait hommage des deux premiers numéros de la *Revue d'électro-chimie et d'électro-métallurgie*.

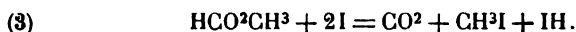
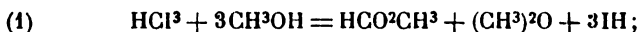
M. LE PRÉSIDENT annonce la mort de M. Bakhuis Roozeboom, bien connu par ses travaux de chimie physique et en particulier sur les équilibres chimiques.

M. le Président rappelle que l'Exposition annuelle de la Société aura lieu le 18 mai et prie MM. les Membres de bien vouloir avertir, le plus tôt possible, M. le Secrétaire général du nombre de flacons ou d'appareils qu'ils désirent exposer.

M. BRISSEMORET a envoyé une note sur une réaction colorée des tanoïdes.

M. AUGER a fait réagir en tube scellé l'iodoforme sur le bichlorure de mercure, en solution méthylique. Il a obtenu un mélange d'oxyde, iodure et formiate de méthyle.

En opérant avec l'iodoforme et l'alcool méthylique à 140°, il se forme de l'oxyde et de l'iodure de méthyle, de l'iodure de méthylène et de l'acide carbonique. La série de réactions, dans ce cas, pourra s'exprimer par :



En distillant un mélange d'iodoforme et de HgCl^2 , on obtient, en même temps que le produit connu HClCl^2 , un nouveau composé HCl^2Cl , bouillant vers 160° environ, cristallisant dans un mélange réfrigérant et fusible à -4°. Il continue l'étude de cette substance.

M. Gabriel BERTRAND a trouvé, en faisant l'analyse d'un médicament secret, composé essentiellement de julep gommeux et de 1 millièmede sulfate de strychnine, que la strychnine est extraite en totalité, à l'état de sulfate, par l'agitation du liquide acide avec du chloroforme. L'extraction est si complète qu'on ne trouve plus ensuite d'alcaloïde quand on agite le milieu alcalinisé.

M. BOUVEAULT expose les résultats préliminaires de ses recherches sur la condensation des acyloïnes avec l'éther acétique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 46. — Sur une méthode de préparation des aldéhydes acycliques (I) ; par M. P. BAGARD.

Plusieurs auteurs ont déjà remarqué que certains acides-alcools α , à fonction alcool secondaire, sous l'action de composés tels que l'acide chlorhydrique fumant ou l'acide sulfurique donnaient des aldéhydes ; ils faisaient agir ordinairement l'acide chlorhydrique en tube scellé vers 130° ; quant à l'acide sulfurique il était chauffé directement avec l'oxyacide à une température plus élevée.

C'est ainsi que Pelouze (*Lieb. Ann.*, t. 53, p. 121) faisant agir de l'acide sulfurique concentré sur de l'acide lactique obtint de l'aldéhyde. Ley et Popoff (*Lieb. Ann.*, t. 174, p. 64, 1874) remarquèrent que l'acide oxy-isovalérique chauffé à 100° avec de l'acide chlorhydrique fumant, ou à 130° avec de l'acide sulfurique donnait de l'aldéhyde isobutylique. Glucksmann (*Monatshefte*, t. 10, p. 779 et t. 12, p. 356, 1889 et 1891) par action de l'acide sulfurique à 90 0/0 sur l'acide oxy-isobutylacétique à une température de 50° , recueillit un liquide bouillant à $90-92^{\circ}$ et qui était vraisemblablement constitué par l'aldéhyde isovalérique ; enfin Ley (*Monatshefte*, t. 9, p. 143, 1888) obtint de l'heptanal en chauffant à 120° de l'acide α -oxycaprylique avec de l'acide chlorhydrique.

On eut également recours, pour provoquer la décomposition des acides-alcools α à des mélanges oxydants :

Liebig fit agir l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, ou le bioxyde de plomb sur l'acide lactique et obtint de l'aldéhyde ordinaire. Liebig et Bæyer (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2110, 1888) par action du bioxyde de plomb et de l'acide phosphorique sur l'acide oxy-isovalérique recueillirent de l'aldéhyde isobutylique ; cette dernière méthode a également été appliquée à la préparation des dialdéhydes (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2106, 1898).

Enfin dans quelques cas isolés, on a remarqué que la chaleur seule, en agissant sur les acides-alcools α donnait des aldéhydes.

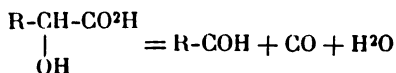
Liebig (*Lieb. Ann.*, t. 18, p. 321) remarqua qu'il se formait de la benzaldéhyde dans la distillation de l'acide mandélique. Erlenmeyer, en chauffant de l'acide lactique, obtint de l'eau, de l'anhy-

dride carbonique, de l'oxyde de carbone, du lactide et enfin de l'aldéhyde ordinaire; de même l'acide phényl-lactique lui donnait de l'aldéhyde phénylacétique (*Zeitschrift org. Ch.*, 1868, p. 348 et *D. ch. G.*, t. 13, p. 303, 1880).

Quant aux acides-alcools α à fonction alcool tertiaire, on sait que par oxydation au moyen d'un mélange sulfo-chromique, ils donnent des cétones.

C'est M. E.-E. Blaise qui, le premier, a montré (*Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 354 et 483 [1904]; *C. R.*, t. 138, p. 697) que, d'une manière générale, les acides-alcools α sous l'action de la chaleur, à une température comprise entre 280 et 300°, perdaient de l'eau, puis de l'oxyde de carbone et donnaient une aldéhyde; cette réaction se produisant en deux phases bien distinctes, avec formation intermédiaire de lactide. M. Blaise a étudié les acides α -oxycaproïque, oxypélargonique, oxylaurique, oxymyristique et oxypalmitique, qui tous donnent par décomposition l'aldéhyde renfermant un atome de carbone de moins que l'oxyacide employé. Enfin l'étude des termes supérieurs à C^{13} a été abandonnée sur sa demande à M. H. R. Le Sueur (1).

Nous nous sommes proposé de généraliser cette méthode de préparation des aldéhydes, en considérant le cas d' α -oxy-acides à fonction alcool secondaire à chaîne normale ou ramifiée. Sous l'action de la chaleur, les acides-alcools α , dont la fonction alcool est secondaire, se décomposent suivant la réaction finale :

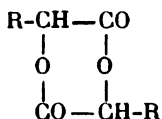


En réalité, on observe deux phases bien distinctes dans cette décomposition, d'abord une élimination d'eau, en quantité un peu plus faible que celle théoriquement nécessaire à la formation de dilactide; puis, par suite de l'action d'une température plus élevée, il se produit un dégagement d'oxyde de carbone mélangé d'une quantité assez faible d'anhydride carbonique, en même temps qu'une distillation d'aldéhyde.

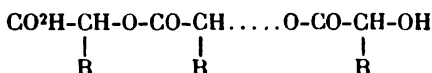
Nous avons cherché à isoler ce produit intermédiaire résultant de la déshydratation de l'acide alcool, en effectuant la première phase de la décomposition à température aussi basse que possible, puis en distillant sous pression très réduite le produit ainsi formé;

(1) H.-R. LE SUEUR, *C. B.*, t. 1, 1904, p. 638 et t. 2, 1904, p. 304 et 509.

nous avons pu recueillir une quantité assez peu importante de dilactide :



Mais à côté de celui-ci, nous avons observé la formation de produits acides indistillables, résultant eux aussi de la déshydratation de l'acide-alcool, et constitués très vraisemblablement par des hémipolyactides possédant la formule de constitution suivante :



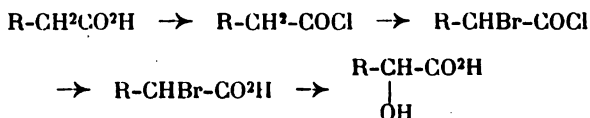
La formation d'aldéhyde résulte dans une faible mesure de la décomposition du lactide, mais surtout de celle des hémipolyactides qui, comme nous l'avons constaté, sont beaucoup plus facilement décomposables par la chaleur que les lactides eux-mêmes.

A côté de l'aldéhyde, on obtient des carbures éthyléniques et des acides non saturés. La présence du carbure s'explique facilement, par suite de l'élimination d'eau et d'anhydride carbonique aux dépens de l'oxy-acide, la quantité d'anhydride carbonique trouvé dans les gaz provenant de la décomposition, correspondant sensiblement à celle de carbure éthylénique formé. Quant à l'acide non saturé, il peut provenir soit de la simple déshydratation de l'acide-alcool, soit de la scission du lactide en deux molécules d'acide ; celui-ci possède généralement la liaison éthylénique en $\alpha\beta$; il est parfois mélangé d'une petite quantité de son isomère $\beta\gamma$ et de lactone.

Cette réaction tout à fait générale s'applique au cas où le radical R est constitué par une chaîne carbonée normale ou ramifiée ; il restait à voir ce qu'il adviendrait dans le cas où l'une des deux fonctions acide ou alcool ne serait plus libre. Les éthers alcools distillent sans décomposition, même ceux dont le poids moléculaire est assez élevé, comme c'est le cas, par exemple, pour l' α -oxylaurate d'éthyle. Au contraire lorsque c'est la fonction alcool qui est éthérifiée, la décomposition a lieu et donne une aldéhyde avec un rendement meilleur que dans le cas de l'oxy-acide lui-même ; cette décomposition se produit en une seule phase, et nous voyons que si l'aldéhyde peut résulter de la production intermédiaire d'hémipolyactides, celle-ci n'est pas indispensable, puisque on obtient quand même un composé aldéhydique, quand la fonction alcool n'est plus libre.

Préparation des acides-alcools α

La méthode que nous avons employée pour la préparation des acides-alcools α est une de celles qui consistent à créer un oxhydrile alcoolique sur un corps à fonction acide. L'acide gras correspondant à l'acide alcool α que l'on désire obtenir est d'abord transformé en chlorure d'acide ; celui-ci est bromé, le chlorure d'acide bromé décomposé par l'eau ; enfin, sous l'action de la potasse, l'atome d'halogène est remplacé par un oxhydrile :



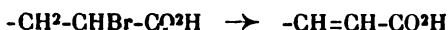
On réalise la préparation du chlorure d'acide au moyen de trichlorure de phosphore, en employant une molécule seulement de celui-ci pour trois molécules d'acide (1). Cette réaction s'effectue en versant goutte à goutte le trichlorure dans l'acide maintenu à une température voisine de 60°. On verse ensuite deux atomes de brome dans le chlorure d'acide chauffé au bain-marie bouillant ; il est nécessaire d'ajouter un certain excès de brome, un quart au moins de la quantité théorique, et de prolonger suffisamment la durée de chauffage, afin d'avoir une bromuration aussi complète que possible. Comme nous le verrons plus loin, nous avons en effet trouvé dans les résidus de cristallisation des acides-alcools une quantité, assez faible il est vrai, d'acide gras non transformé ; il se pourrait que celui-ci gênât plus ou moins la cristallisation ultérieure de l'acide alcool. On s'assurera donc que la réaction est complète, en vérifiant si l'atmosphère du ballon où se fait la bromuration reste colorée en rouge, par des vapeurs de brome ; on ne devra plus, en outre, observer dans ce cas qu'un faible dégagement d'acide bromhydrique à la sortie de l'appareil.

Le chlorure d'acide bromé est ensuite versé par petites portions dans son volume d'eau ; pour les termes élevés, il est nécessaire de compléter l'hydratation par un chauffage au bain-marie.

L'acide bromé lavé à l'eau, puis au moyen d'une solution d'anhydride sulfureux, est traité par deux molécules un tiers de potasse. Nous avons d'abord fait agir cette potasse en solution à 10 0/0 sur l'acide bromé, en chauffant le tout à l'ébullition pendant six

(1) E.-E. BLAISE et L. MARCILLY, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 318 (1904).

heures ; mais dans ces conditions, il restait toujours une quantité assez forte de dérivé bromé inaltéré. Il aurait été, d'autre part, imprudent d'employer une solution de potasse plus concentrée, l'acide bromé pouvant dans ces conditions perdre une molécule d'acide bromhydrique et donner un acide éthylénique :



Pour éviter tous ces inconvénients, nous avons fait agir la potasse en deux fois : les deux tiers de la quantité de potasse indiquée précédemment sont dissous dans l'eau, de manière à faire une solution à 100/0, l'acide bromé est ajouté et on maintient l'ébullition pendant deux heures et demie. On verse ensuite le restant de la potasse dissous dans son poids d'eau ; l'ébullition est encore continuée pendant deux heures et demie. Pendant ce chauffage, il est nécessaire de compenser l'évaporation par des additions d'eau bouillante, en maintenant le niveau du liquide sensiblement constant.

La purification des acides-alcools doit être effectuée avec beaucoup de soins. Les aldéhydes sont en effet des composés très altérables, qui se polymérisent avec d'autant plus de facilité que leur poids moléculaire est plus élevé. Il est donc nécessaire d'éliminer totalement toute trace de dérivé halogéné pouvant subsister dans l'acide-alcool. Nous avons employé pour cette purification la distillation de l'éther-alcool correspondant, ainsi que la cristallisation de l'acide-alcool lui-même, au moyen de chloroforme ou d'éther de pétrole rectifié (portion 60-80°). Nous indiquerons du reste, à propos de chaque terme étudié, la méthode de purification qui nous a donné les meilleurs résultats.

Acide α -oxyheptylique et hexanal.

1. — Préparation de l'acide α -oxyheptylique (1).

L'acide heptylique du commerce n'étant pas d'une pureté suffisante, nous avons dû l'éthérifier et distiller l'éther sous pression réduite ; par saponification de celui-ci au moyen des alcalis caustiques, nous avons régénéré à l'état pur l'acide heptylique primitif : 500 gr. d'acide heptylique et 370 gr. d'alcool absolu sont chauffés

(1) Cet acide a été déjà obtenu par HELMS, *D. ch. G.*, t. 8, p. 1169, 1875.

au bain-marie, pendant 6 heures, avec 73 gr. d'acide sulfurique concentré. L'éther obtenu est distillé : on isole une fraction 72-78° sous 12 mm. qui est saponifiée au moyen d'une solution aqueuse de potasse. Les 500 gr. d'acide primitif redonnent, dans ces conditions, 392 gr. de produit pur, soit un rendement de 78.5 0/0.

L'acide heptylique ainsi purifié est desséché en le chauffant sous pression réduite jusqu'à commencement de distillation. Sa transformation en acide-alcool a lieu par la méthode décrite au chapitre précédent. Pour 500 gr. d'acide heptylique, nous avons employé 177 gr. de trichlorure de phosphore et 260 cc. de brome au lieu la quantité théorique, qui est de 195 cc. ; cette bromuration, poussée bien à fond, demande de 25 à 30 heures. La quantité totale de potasse, nécessaire pour la transformation en acide-alcool, est de 810 gr.

Nous avons d'abord cherché à purifier l'acide α -oxyheptylique par distillation sous pression réduite de l' α -acétoxyheptylate d'éthyle. Une première fraction 100-110° sous 13 mm. était constituée par du produit pur, mais la température s'élevait assez vite et atteignait 156°. Ces portions supérieures renfermaient une assez forte quantité de dérivé bromé. La distillation ne nous ayant pas permis de séparer facilement le produit pur du dérivé bromé subsistant, nous avons abandonné cette méthode de purification et employé la cristallisation de l'acide-alcool lui-même.

L'acide α -oxyheptylique est d'abord chauffé au bain-marie, sous pression réduite, pour éliminer l'eau qu'il retient assez énergiquement. Nous lui avons fait subir une première cristallisation, en employant comme dissolvant de l'éther de pétrole rectifié (portion 60-80°). Le produit obtenu est presque incolore, mais renferme cependant une certaine quantité de dérivé bromé. Deux nouvelles cristallisations au moyen de chloroforme donnent un acide-alcool tout à fait pur. Le pétrole et le chloroforme-mère sont évaporés ; les résidus obtenus, considérés comme dérivé bromé et traités par la potasse.

Afin de nous assurer si la fixation de brome sur le chlorure d'acide avait été totale, nous avons recherché, dans les résidus de cristallisation, la présence de l'acide heptylique. Dans ce but, les résidus acides sont éthérifiés par l'acide sulfurique et l'alcool, et l'éther obtenu distillé sous pression réduite. Nous avons recueilli une portion 95-100° sous 22 mm., point d'ébullition concordant avec celui de l'heptylate d'éthyle. Le rendement en acide α -oxyheptylique a été de 73 0/0.

quant la température jusqu'au moins 300° plonge jusqu'au fond du ballon ; enfin, un réfrigérant à circulation d'eau permet de condenser les vapeurs ; quant aux gaz dégagés pendant la réaction, nous les avons recueillis sur une cuve à eau.

Les quantités de substance que nous avons soumises à la distillation ont été très variables, mais n'ont dépassé en aucun cas 100 à 110 gr. L'acide-alcool est d'abord chauffé doucement et à la main jusqu'à fusion totale, puis directement et sans interposition de toile métallique entre le ballon et la flamme ; la première partie de la réaction, c'est-à-dire la déshydratation, s'effectue à une température inférieure à 230-250°, l'eau distille lentement et retombe en partie dans le liquide bouillant. Eviter une distillation trop rapide de l'eau qui pourrait entraîner une quantité plus ou moins grande d'oxy-acide.

La deuxième phase, dégagement d'oxyde de carbone et formation d'aldéhyde, se produit à une température voisine de 280° et atteignant même 300° à la fin de la distillation. On ne remarque plus du tout formation d'eau dès que la température a dépassé 250° et que le dégagement gazeux commence à se produire ; ce courant gazeux, extrêmement régulier, est formé d'oxyde de carbone presque pur, mélangé seulement de 2 à 4 0/0 d'anhydride carbonique. Si l'acide-alcool, d'où on est parti, est bien pur, le liquide, pendant la distillation, ne doit se colorer que très légèrement ; le résidu doit être faible ; il est constitué par un produit visqueux, incristalisable et présentant une assez forte réaction acide.

Nous avons cherché à nous rendre compte s'il y avait avantage à conduire la distillation lentement, ou bien si, au contraire, celle-ci devait être menée assez rapidement. Dans ce but, nous avons fait deux opérations portant sur 60 gr. chacune ; la première, conduite lentement, de façon à ce qu'il distille une goutte de produit chaque 2 secondes environ, donne un rendement en aldéhyde de 37.5 0/0. Une autre distillation a d'abord été menée doucement, de façon à provoquer une déshydratation assez lente et pour éviter un entraînement trop considérable d'oxy-acide, la distillation de l'eau commençant dans ce cas vers 200° ; ensuite, la température est élevée assez rapidement à 280° et maintenue entre 280° et 300°. Cette décomposition, portant sur 62 gr. d'acide α -oxyheptylique, donne : 6^{gr},3 d'eau, 6^{gr},2 d'oxyde de carbone et 20 gr. d'hexanal, soit un rendement de 48 0/0. Il y a donc avantage à conduire la réaction assez rapidement ; ceci s'explique facilement ; l'aldéhyde, distillant tout de suite après sa formation, est ainsi soustraite à

l'action de la température élevée et des impuretés pouvant subsister dans l'acide-alcool en décomposition.

Après avoir éliminé par décantation l'eau formée, nous avons séché sommairement le produit sur du sulfate de sodium anhydre, et soumis le liquide à la distillation; celle-ci donne une première fraction très faible (124-125°), puis la température atteint le point d'ébullition de l'aldéhyde (27-28° sous 12 mm.).

Ce procédé, pour séparer le composé aldéhydique des produits acides formés dans la décomposition, est préférable à un traitement par le bicarbonate de potassium, car, dans ce dernier cas, il se forme des émulsions stables et très gênantes.

L'aldéhyde n'est pas le seul produit obtenu dans cette décomposition; nous avons recueilli un composé neutre, bouillant à température plus basse que l'aldéhyde, et un mélange de produits neutres et acides qui ont, au contraire, un point d'ébullition beaucoup plus élevé que celui de cette dernière et qui restent comme résidu de la distillation.

Le produit inférieur de distillation bouillant à 124-125° est constitué par un liquide neutre et incolore, fixant du brome, quoique assez difficilement, et donnant, dans ces conditions, un dérivé d'addition incristallisable. Ce liquide neutre doit être un carbure éthylénique, provenant de l'élimination d'eau et d'anhydride carbonique, aux dépens de la molécule d'oxy-acide.

Ce carbure serait constitué par du butyléthylène; celui-ci a déjà été décrit (1); il bout à 122-124°. Nous n'en avons obtenu qu'une quantité excessivement faible, ce qui ne nous a pas permis d'en faire une étude précise.

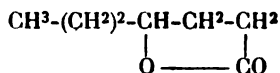
Les résidus de distillation de l'aldéhyde ont été repris par une solution concentrée de bicarbonate de potassium. Nous avons isolé un produit neutre à odeur lactonique, bouillant à 118-120° sous 15 mm., et un composé acide. Ce dernier a été traité par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, suivant la méthode indiquée par Fittig (2).

Nous avons obtenu un produit lactonique, bouillant à la même température que le précédent, et un acide éthylénique α - β , dont le point d'ébullition est 123-124° sous 20 mm., et qui se solidifie par refroidissement dans un mélange d'anhydride carbonique et d'acétone.

(1) SCHORLEMMER, *Lieb. Ann.*, t. 199, p. 141; 1879.

(2) FITTIG, *Lieb. Ann.*, t. 283, p. 50; 1835.

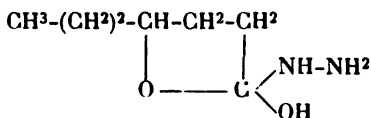
Cette lactone ainsi obtenue est constituée par de la γ -propylbutyrolactone.



Analyse. — Subst., 0^{gr},1759; CO², 0^{gr},4228; H²O, 0^{gr},1514. Trouvé : C 0/0, 65.55; H, 9.62 — calculé pour C⁷H¹²O³ (= 128); 65.57, 9.43.

Nous avons transformé cette γ -lactone en hydrazino-lactone au moyen d'hydrazine, suivant la méthode indiquée par MM. E. E. Blaise et A. Luttringer (1).

L'hydrazino- γ -propylbutyrolactone ainsi obtenue cristallise avec facilité dans l'acétate d'éthyle sous forme d'aiguilles aplaties, fondant à 88-89° :



Analyse. — Subst., 0^{gr},0988; N, 15^{cc},2 (17°, 750^{mm},1). Trouvé : N 0/0, 17.54 — calculé pour C⁷H¹²O³N² (= 160) : 17.53.

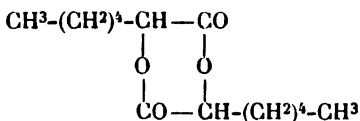
Quant à l'acide inaltéré par le traitement à l'acide sulfurique, les résultats analytiques nous ont donné : 64.90 0/0 en carbone au lieu de 65.57, et 10.53 en hydrogène au lieu de 9.43, ces nombres théoriques étant calculés pour l'acide heptylénique. Comme on le voit, ces résultats ne sont pas concordants. Ce produit renferme cependant de l'acide éthylénique, puisqu'il réduit instantanément et à froid le permanganate de potasse. Nous n'avons obtenu que de très faibles quantités de cet acide, 2 gr. à peine; c'est pourquoi il nous a été impossible de le purifier davantage et d'en faire une étude précise; celui-ci pourrait, du reste, être un mélange des deux stéréoisomères stable et instable.

Lactide α -oxyheptylique. — Nous avons cherché à isoler et à caractériser le produit intermédiaire qui se formait dans la décomposition de l'acide α -oxyheptylique. Dans ce but, nous avons réalisé la première phase de la réaction, c'est-à-dire la déshydratation de l'acide-alcool à température aussi basse que possible; puis, quand le dégagement d'oxyde de carbone est commencé, on continue la distillation en faisant dans l'appareil un très bon vide.

(1) E. E. BLAISE et A. LUTTRINGER, *C. R.*, t. 140, p. 790; 1905. — A. LUTTRINGER, *Thèse de Nancy*, 1905.

On recueille d'abord, avec décomposition partielle de produit, un liquide incolore qui se prend par refroidissement en une masse cristalline blanche; mais cette distillation ne peut être continuée jusqu'à la fin, par suite de la décomposition de plus en plus forte du produit.

Le produit distillé a été repris par une solution de bicarbonate de potassium; nous avons isolé, d'une part, une assez faible quantité d'acide α -oxyheptylique qui n'avait pas été décomposé, et, d'autre part, un produit neutre assez peu soluble à froid dans l'éther de pétrole et fondant à 88°, après cristallisation dans ce dissolvant. Ce lactide oxyheptylique possède la formule de constitution suivante :



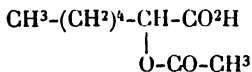
Analyse. — Subst., 0^{gr},1732; CO₂, 0^{gr},4157; H₂O, 0^{gr},1474. Trouvé : C 0/0, 65.46; H, 9.52 — calculé pour C¹⁴H²⁴O⁴ (=256) : 65.57, 9.43.

Calcul du poids moléculaire (cryoscopie). — Subst., 0^{gr},5585; benzène, 19^{gr},27; abaissement, 0°,56. Trouvé : M, 259 — calculé pour C¹⁴H²⁴O⁴ : 256.

Soumis à l'action de la chaleur vers 280 à 300°. ce lactide se décompose en oxyde de carbone, exempt d'anhydride carbonique et en aldéhyde; saponifié par les alcalis caustiques, il régénère l'acide α -oxyheptylique.

Le résidu de distillation sous pression réduite du lactide est constitué par un produit visqueux incristallisable et indistillable présentant une forte réaction acide, mais il nous a été impossible d'en tirer aucun produit défini, même par traitement au bicarbonate de potassium. Ce résidu doit être constitué par les hémipoly-lactides dont nous avons parlé au commencement de ce travail.

IV. — Décomposition de l'acide α -acétoxyheptylique.



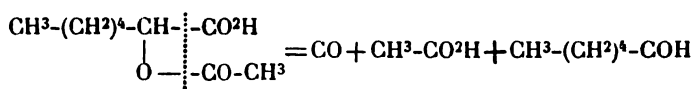
Nous n'avons considéré jusqu'ici, que des oxy-acides dont la fonction alcool était libre; il restait à voir si, en éthérifiant cette fonction alcool, le mécanisme de la réaction serait changé. Dans ce but, nous avons préparé de l'acide α acétoxyheptylique en versant, peu à peu, une molécule et quart de chlorure d'acétyle dans une

molécule d'acide α -oxyheptylique et en complétant la réaction par un chauffage au bain-marie ; le chlorure d'acétyle en excès est ensuite éliminé au bain-marie sous pression réduite.

L'acide α -acétoxyheptylique n'a pas été décrit jusqu'ici. Nous avons cherché à faire cristalliser le produit huileux obtenu par la réaction précédente en le refroidissant à -80° (mélange d'anhydride carbonique et d'acétone), après dissolution dans l'éther mais sans succès.

L'acétoxy-acide a été soumis ensuite à la décomposition, dans les mêmes condition que les acides-alcools ; 71 gr. d'acide acétoxyheptylique donnent : 71350 d'oxyde de carbone presque exempt d'anhydride carbonique et 46 gr. d'un mélange d'acide acétique et d'hexanal. Ces deux composés bouillant à des températures très voisines : l'acide acétique à 115° et l'hexanal à 127° , ne peuvent être séparés que par traitement au bicarbonate de potassium. Le rendement en aldéhyde a été de 68,7 0/0 ; ce rendement a été calculé en titrant volumétriquement l'acide acétique, ce qui donne l'aldéhyde par différence. Enfin, un résidu de distillation du mélange d'acide acétique et d'hexanal est constitué par un composé acide semblant identique à celui obtenu dans la décomposition de l'acide α -oxyheptylique.

Le mécanisme de la réaction donnant l'aldéhyde est très simple :



Il n'y a plus ici qu'une seule phase : distillation simultanée d'acide acétique et d'hexanal, par conséquent la formation de lactide n'a pas lieu dans ce cas ; ceci montre donc que cette production intermédiaire de lactide n'est pas nécessaire à la formation de l'aldéhyde.

Enfin, nous ferons remarquer que le rendement en hexanal est supérieur de 18 0/0 à celui observé dans la décomposition de l'acide α -oxyheptylique ; ce fait a son importance, étant donné que l'action de la chaleur sur les acides-alcools- α constitue une excellente méthode de préparation des aldéhydes.

V. — Dérivés de l'hexanal.

L'hexanal normal a déjà été préparé antérieurement par Lieben et Janecek (1) qui l'ont obtenu en très petite quantité en calcinant

(1) LIEBEN, JANECEK (*Lieb. Ann.*, t. 187, p. 130 (1877)).

un mélange de caproate et de formiate de calcium et qui n'en ont préparé aucun dérivé; c'est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur forte et pénétrante, bouillant à 27°.5 sous 12 mm. Sous l'influence d'une goutte d'acide sulfurique concentré, il se polymérise avec dégagement de chaleur; liquide à température ordinaire, ce polymère se solidifie en une masse blanche cristalline, par refroidissement dans le chlorure de méthyle et par distillation sous pression réduite, se dépolymérise partiellement.

Hexanal-semicarbazone $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^4\text{-CH=N-NH-CO-NH}_2$. — Cette semi-carbazone a été préparée par action de l'acétate de semicarbazide sur l'aldéhyde. 2 gr. d'hexanal sont ajoutés à 2^{gr},5 de chlorhydrate de semicarbazide, celui-ci étant mélangé d'acétate de sodium en quantité équimoléculaire, ces deux sels étant eux-mêmes en solution aqueuse. Après agitation, la semicarbazone se précipite; nous l'avons fait cristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole; elle fond à 106°.

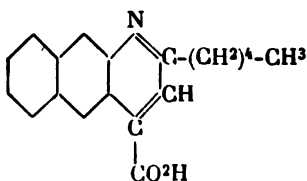
Analyse. — Subst., 0^{gr},0472; 11^{cc},4 N (19°, 732^{mm},7 — trouvé; N 0/0, 26.60 — calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (=157); N 0/0, 26.79.

Hexanal-oxime $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^4\text{-CH=N-OH}$. — Verser une molécule et demie de carbonate de potasse en solution aqueuse concentrée sur trois molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine également en solution aqueuse; ajouter deux molécules d'hexanal et de l'alcool méthylique en quantité suffisante pour dissoudre la couche huileuse. Après une heure de chauffage au bain-marie, chasser l'alcool sous pression réduite, et extraire l'oxime au moyen d'éther. Purifier le produit par cristallisation dans l'éther de pétrole, puis dans l'alcool méthylique; on obtient des cristaux allongés fondant à 51°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1884; 20^{cc},4 N (17°, 742^{mm},0) — trouvé: N 0/0, 12.21 — calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$ (=115), N 0/0, 12.20.

Hexanal-azine $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^4\text{-CH=N-N=CH-(CH}_2\text{)}^4\text{-CH}_3$. — Mélanger deux molécules d'hexanal et une molécule d'hydrazine en solution aqueuse; au bout de vingt-quatre heures, extraire à l'éther l'aldazine formée; c'est un liquide incolore, bouillant sans décomposition à 132° sous 13 mm. mais qui s'altère assez rapidement.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1638; 21^{cc},4 N (21°, 741^{mm},2) — trouvé: N 0/0, 14.43 — calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (=196); N 0/0, 14.31.

Acide α -n-amyl-naphtocinchoninique

Un mélange équimoléculaire d'acide pyruvique, d'aldéhyde et de β -naphtylamine, le tout en solution dans l'alcool est chauffé trois heures au bain-marie. Le produit cristallisé par refroidissement est essoré puis lavé à l'alcool.

Cet acide naphthocinchoninique est insoluble dans tous les dissolvants organiques, sauf cependant dans l'acide formique ; par addition d'alcool méthylique, il se précipite sous forme de poudre cristalline. Projeté sur un bloc de Maquenne préalablement chauffé, il fond en se décomposant à 255-260°.

Analyse— Subst., 0^{gr},3381 ; 14^{co},3 N (18°, 732^{mm},1) — trouvé : N 0/0, 4.68 — calculé pour C¹⁹H¹⁹O²N (= 293) ; N 0/0, 4.78.

Hexanal-diéthylacétal CH³-(CH²)⁴-CH< $\begin{smallmatrix} \text{O}-\text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{O}-\text{C}^2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ — Cet acétal a été préparé par action d'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'aldéhyde et d'alcool : 10 gr. d'hexanal, 20 gr. d'alcool absolu et 0^{gr},2 d'acide chlorhydrique. Abandonner 24 heures ce mélange que l'on verse ensuite sur de la glace. Reprendre l'acétal par son volume d'éther et l'agiter avec une solution de bicarbonate de potassium. C'est un liquide incolore bouillant à 90° sous 30 mm.

Analyse. — Subst. 0^{gr},1880 ; 0^{gr},4752 CO² ; 0^{gr},2121 H²O — trouvé : C 0/0, 68.94 ; H, 12.62 — calculé pour C¹⁰H²²O² (= 174) ; C 0/0, 68.89 ; H, 12.73.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 47. — Obtention des sulfamates aromatiques et des amines sulfoniques par l'action de l'hydrosulfite de soude sur les dérivés nitrés ; par MM. A. SEYEWETZ et BLOCH.

1^{re} COMMUNICATION. — Dérivés mononitrés.

L'action réductrice énergique de l'hydrosulfite de soude a été appliquée, dans ces derniers temps, par divers auteurs à la réduction

tion totale des dérivés nitrés et à leur transformation en amines (1), sans qu'il ait été possible jusqu'ici d'isoler des produits de réduction intermédiaires.

En essayant de modérer l'action de l'hydrosulfite de soude dans des conditions variables, dans le but d'obtenir une réduction partielle des dérivés nitrés, nous avons pu faire agir l'hydrosulfite, à la fois comme réducteur faible et comme agent de substitution du groupe SO^3Na dans le groupe réduit.

Nous avons pu préparer des sulfamates répondant à la formule générale $\text{R-NH}(\text{SO}^3\text{M})$, qui, dans certains cas, ont pu subir une transposition moléculaire et donner naissance directement aux amines sulfoniques correspondantes. Dans tous nos essais, nous avons utilisé l'hydrosulfite en poudre concentré B. A. S. F.

a) Nitrobenzène.

Pour modérer l'action réductrice de l'hydrosulfite de soude, nous l'avons fait réagir en solution aqueuse, à température assez basse, variable avec le dérivé nitré en augmentant la stabilité de la solution d'hydrosulfite par addition de phosphate tribasique de soude (2).

Nous avons constaté que si l'on met du nitrobenzène en suspension dans l'eau bouillie, additionnée de phosphate tribasique de soude, et qu'on y dissolvait une quantité suffisante d'hydrosulfite de soude en poudre, de façon que la température atteigne environ 60° , il cristallise dans la masse, après 24 heures, de longues aiguilles soyeuses, blanches. Ces aiguilles, essorées sur briques poreuses, purifiées par lavage à l'éther et cristallisation dans l'alcool absolu, renferment du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre et du sodium. Elles sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur solution aqueuse ne précipite pas par le chlorure de baryum, mais cette précipitation a lieu après ébullition en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Il y a en même temps formation d'aniline. Cette réaction caractéristique paraît indiquer la présence d'un sulfamate.

(1) P. ALOY, FRÉBAULT et RABAUT, *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 653. — E. GRANDMOUGIN, *D. ch. G.*, t. 39, p. 3652 (1906).

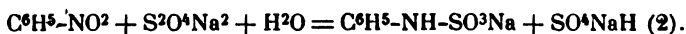
(2) Les solutions d'hydrosulfite de soude, qui se décomposent très rapidement dans les conditions ordinaires, même à l'abri de l'oxygène de l'air, acquièrent une assez grande stabilité quand on les additionne de phosphate tribasique de soude (LUMIÈRE et SEYEWETZ, *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 943).

Cette hypothèse est confirmée par le dosage de l'azote, du soufre et du sodium, dont voici les résultats :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5-NH-SO^3Na$.
Azote.....	7.3 et 7.21	7.17
Soufre.....	16.2	16.41
Sodium.....	12.0	11.8

Nous avons identifié le composé ainsi obtenu avec le phénylsulfamate de sodium, obtenu par le procédé de Traube, par l'action de la chlorhydrine sulfurique sur l'aniline dissoute dans le chloroforme (1).

La réduction du nitrobenzène par l'hydrosulfite de soude peut être représentée vraisemblablement par l'équation suivante :



La solution aqueuse d'où ont été séparées les aiguilles est saturée de phénylsulfamate et renferme, en outre, une petite quantité d'aniline (3).

Nous avons fait varier méthodiquement les divers facteurs de l'opération (quantité d'hydrosulfite, concentration de la solution, température et durée de la réaction, quantité de phosphate tribasique) pour déterminer les conditions d'obtention du meilleur rendement.

Voici ces conditions :

Introduire dans un flacon : 63 gr. de nitrobenzène, 75 gr. de phosphate tribasique de soude, dissous dans 400 cc. d'eau, et 380 gr. d'hydrosulfite concentré en poudre B. A. S. F. (78 0/0 environ $S^2O^4Na_2$), puis ajouter 600 cc. d'eau (préalablement bouillie) à la température de 50° environ. Agiter vivement, pen-

(1) TRAUBE, *D. ch. G.*, t. 23, p. 1634.

(2) On peut également supposer que la réaction a lieu en deux phases : dans la première phase, il se formerait de la phénylhydroxylamine et de l'acide sulfureux, et dans la deuxième, ces deux composés réagiraient l'un sur l'autre pour former l'acide sulfaminé, qui se transformerait en sel de sodium en décomposant l'excès d'hydrosulfite de sodium.

Equations :

$$C^6H^5 - NO_2 + S^2O^4Na_2 + H_2O = C^6H^5 - NHOH + SO^2 + SO^4Na_2;$$

$$C^6H^5 - NHOH + SO^2 = C^6H^5 - NH - SO^3H.$$

BAMBERGER et HENDERMAN (D. ch. G., t. 30, p. 634) ont, du reste, pu obtenir l'acide phénylsulfamiqué par l'action de l'acide sulfureux sur la phénylhydroxylamine.

(3) MM. ALOY et RABAUD (*Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 634) ont obtenu l'aniline en réduisant le nitrobenzène par l'hydrosulfite de soude vers 100°.

dant quelques minutes, pour dissoudre l'hydrosulfite de soude et favoriser le contact des réactifs. La température s'élève peu à peu vers 85°. Après 24 heures, la couche de nitrobenzène, qui surnageait la solution, a disparu peu à peu complètement et il s'est produit dans la masse une abondante cristallisation d'aiguilles soyeuses blanches (1), que l'on recueille et essore sur brique en plâtre, puis qu'on purifie par lavage à l'éther et recristallisation dans l'alcool absolu. En refroidissant les eaux-mères vers 0°, on peut encore séparer une quantité importante de sulfamate. Enfin, on peut encore en retirer une portion notable, en évaporant au bain-marie, les dernières eaux-mères et en recristallisant plusieurs fois le résidu sec dans l'alcool absolu. *Rendement total, environ 100 gr. de phénylsulfamate pour 100 gr. de nitrobenzène.*

Le phosphate tribasique de soude n'est pas indispensable pour la formation de phénylsulfamate, mais en stabilisant la solution d'hydrosulfite, il améliore notablement le rendement.

Nous avons reconnu la possibilité d'effectuer également la réaction, en ajoutant au mélange une quantité d'alcool convenable pour que le nitrobenzène reste dissous dans la solution d'hydrosulfite, mais la séparation du phénylsulfamate est ainsi beaucoup plus difficile et le rendement plus faible.

b) Nitrotoluènes.

Orthonitrotoluène. — On emploie les mêmes quantités de réactifs qu'avec le nitrobenzène. La température initiale du mélange est 56°. Après agitation, la température s'élève et l'eau entre en ébullition. La réduction est plus rapide qu'avec le nitrobenzène : après 2 heures de contact, le mélange se prend en une masse cristalline, blanche. Ces cristaux, essorés sur brique poreuse, puis recristallisés dans l'alcool absolu, se présentent sous forme de belles paillettes blanches, nacrées. Ils ont toutes les propriétés des sulfamates.

Le dosage du soufre nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour
		$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH-SO}^+\text{Na}^- \end{smallmatrix}$
S 0/0.....	14.9	15.3

100 gr. d'o.-nitrotoluène donnent environ 30 gr. d'o.-tolysulfamate de sodium.

(1) Il arrive quelquefois que la solution reste sursaturée et ne cristallise pas. On provoque facilement la cristallisation en agitant, ou mieux en refroidissant, avec un mélange de glace et de sel.

Métanitrotoluène. — En opérant comme avec l'orthonitrotoluène, la réaction est plus lente qu'avec ce dérivé. On n'observe la formation de cristaux dans la masse qu'après 6 heures.

Les cristaux purifiés par l'alcool absolu sont blancs, nacrés et possèdent toutes les propriétés des sulfamates. Voici les résultats du dosage du soufre :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}_3\text{NH-SO}_2\text{Na}$
S 0/0.....	15.2	15.31

100 gr. de métanitrotoluène donnent environ 65 gr. de métatolylsulfamate de sodium.

Paranitrotoluène. — C'est celui des trois isomères qui se réduit le plus facilement. En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, la température initiale, qui est de 56° (le paranitrotoluène fond à 51°), s'élève peu à peu jusqu'à 90°. Après 4 heures, le mélange se prend en une masse cristalline blanc jaunâtre, qui donne, par recristallisation dans l'alcool absolu, des paillettes blanches, nacrées. Ce corps a les propriétés des sulfamates; le dosage de soufre nous a donné le même résultat que dans le composé précédent.

c) Nitroxyènes.

Nous avons soumis le métanitroxylène (39 gr.) à l'action réductrice de l'hydrosulfite de soude (190 gr.), en présence de phosphate tribasique (37 gr.), dans les mêmes conditions que précédemment. La température qui semble la plus favorable à cette réduction est 65°.

Il se sépare, au bout de 5 heures, de fines aiguilles blanches qui se rassemblent dans la couche de nitroxylène n'ayant pas réagi. Ces aiguilles, essorées, traitées par l'éther, afin de dissoudre le dérivé nitré, sont purifiées par cristallisation dans l'alcool absolu.

Voici les résultats d'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{CH}_3\text{NH-SO}_2\text{Na}$
N 0/0.....	6.14	6.27
S 0/0.....	14.21	14.34

100 gr. de nitroxylène donnent environ 70 gr. de xylène sulfamate de sodium.

d) α -Nitronaphtalène.

En soumettant l' α -nitronaphtalène à la réduction par l'hydrosulfite de soude, en présence de phosphate tribasique de soude à la

température de 75°, dans des conditions comparables à celles qui ont été employées pour le phénylsulfamate de soude, nous n'avons pu obtenir que de petites quantités d'un corps ayant les propriétés d'un sulfamate; il s'est formé, par contre, de notables quantités d' α -naphtylamine.

Nous n'avons pas pu améliorer sensiblement le rendement en dérivé sulfaminé, en faisant varier les divers facteurs de la réaction (température, proportion et concentration des réactifs) ou même en dissolvant l' α -nitronaphtalène dans l'alcool. Par contre, en opérant dans les conditions suivantes, nous avons pu isoler des quantités notables de naphthionate de sodium, qui peut être considéré vraisemblablement comme le produit de transposition moléculaire du naphtylsulfamate de sodium.

Voici les conditions qui nous ont paru les meilleures pour l'obtention du naphthionate de sodium :

Introduire dans un flacon : 87 gr. d' α -nitronaphtalène et 75 gr. de phosphate tribasique de sodium dissous dans 300 cc. d'eau à 60°, puis 360 gr. d'hydrosulfite de sodium en poudre et 400 cc. d'eau (bouillie) à 60°. On agite mécaniquement le mélange pour bien favoriser le contact du nitronaphtalène avec le réactif. La température du mélange atteint 72 à 75°.

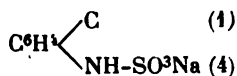
L' α -nitronaphtalène disparaît en partie, puis il se produit, au bout de quelque temps, une cristallisation assez abondante de paillettes blanches, souillées de nitronaphtalène. Purifiées par recristallisation dans l'eau, ces paillettes ont été identifiées avec l' α -naphtylamine. La solution aqueuse évaporée laisse déposer des cristaux étoilés blancs qui présentent tous les caractères du naphthionate de sodium.

Le dosage du soufre et de l'azote a donné, en effet, les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^8 \begin{smallmatrix} SO^3Na \\ NH^2 \end{smallmatrix} + 4H^2O.$
N 0/0.....	4.65	4.41
S 0/0.....	10.3	10.09

e) Parachloronitrobenzène.

La réaction précédente, appliquée au parachloronitrobenzène, donne le parachlorophénylsulfamate de sodium :



On ajoute à 20 gr. du dérivé nitré 15 gr. de phosphate triba-

sique de soude, dissous dans 250 cc. d'eau à 85°, puis 100 gr. d'hydrosulfite. La température initiale est 85°, la réduction est très vive, la température monte à 96°. Après 2 heures, le mélange est complètement froid. Ce dernier, évaporé à sec et repris par l'alcool absolu, donne une solution alcoolique laissant déposer par concentration des cristaux blancs, pailletés.

Le corps obtenu possède les propriétés des sulfamates.

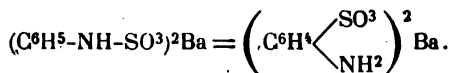
Le rendement est moins élevé qu'avec le nitrobenzène, environ 30 gr. de sulfamate pour 100 gr. de parachloronitrobenzène.

Le dosage du soufre nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH-SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$
S O/.....	13.67	13.94

Formation des amines sulfoniques par transposition moléculaire des sulfamates.

1) *Transposition moléculaire du phénylsulfamate de sodium.* — Traube (1), puis Bamberger et Hendermann (2) ont montré qu'en chauffant à 180° le phénylsulfamate de baryum, il peut se transposer partiellement en sulfanilate de baryum :



En essayant d'obtenir cette transposition à partir du sel de sodium, nous avons constaté que la réaction n'est possible que si l'on opère sur un produit récemment purifié par cristallisation dans l'alcool absolu et chimiquement pur. Quand on conserve le produit, il s'altère peu à peu et les impuretés qui se forment, même en très petite quantité, empêchent la transposition. Nous n'avons pas encore déterminé la nature de ces impuretés, mais nous avons reconnu qu'elles ne sont constituées qu'en très faible partie par de l'aniline, qui est le produit de décomposition du phénylsulfamate en solution aqueuse. Elles paraissent formées surtout par des sulfures et par des produits organiques sulfurés rappelant l'odeur des mercaptans.

La transposition du sel de sodium pur est obtenue en le maintenant 3 heures environ vers 170 à 180° ; il se forme en même temps de faibles quantités de sulfate de sodium et d'aniline pro-

(1) *D. ch. Z.*, t. 23, p. 1654.

(2) *D. ch. J.*, t. 30, p. 654.

venant de l'action de l'humidité de l'air. L'acide sulfanilique formé a été facilement isolé par précipitation par l'acide chlorhydrique, et caractérisé par ses propriétés.

Pour éviter les décompositions produites par l'humidité et l'air, on a essayé la transposition en chauffant les sulfamates dans un courant d'acide carbonique sec. On a expérimenté, dans ces conditions, les composés suivants :

Ortho, méta et paratolysulfamate de sodium ;

Xylsulfamate de sodium ;

Parachlorosulfamate de sodium.

Tous ces corps ont été soigneusement purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool avant de les soumettre à l'action de la chaleur. La transposition moléculaire a pu être obtenue facilement avec l'ortho- et le méta-tolylsulfamate de sodium. On a caractérisé, par leurs propriétés, les toluidine-parasulfonates de sodium correspondants obtenus.

En résumé, l'hydrosulfite de soude en solution aqueuse, additionné de phosphate tribasique de soude, permet de transformer les dérivés mononitrés, simples ou halogénés, en sels de sodium des composés sulfaminés correspondants, et ceux-ci peuvent être transposés, dans certains cas, en amines sulfonées correspondantes.

N° 48. — Sur quelques principes de la gutta-percha du « Palaquium Treubi » ; par MM. E. JUNGFLEISCH et H. LEROUX.

I. — Conformément aux indications de Payen (1), de Oudemans (2) et de Baunhauer (3), on a considéré, jusqu'à ces derniers temps, les guttas-perchas fournies par le commerce comme des mélanges, en proportions variables, de trois principes chimiques : hydrocarbure, albane et fluavile, dont chacun est identique à lui-même dans les divers échantillons. L'analyse industrielle des guttas s'est, dès lors, attachée exclusivement à déterminer les proportions de ces composants. Or, il y a fort longtemps déjà, dans des recherches poursuivies avec Albert Damoiseau, en vue d'isoler et d'étudier les substances constituantes de la gutta-percha, l'un de nous a observé que les albanes et les fluaviles, tout au moins,

(1) C. R., t. 35, p. 109, 1852. — *Rep. de chim. appl.*, t. 1, p. 517, 1859.

(2) *Scheikundige Verhandel en Ondrezoek*, t. 2, 3^e liv., p. 133. — *Rép. de chim. appl.*, t. 1, p. 455, 1859.

(3) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. 78, p. 277, 1859.

ne sont pas des principes chimiques, mais des mélanges ; il a reconnu, en outre, que les composés multiples, retirés de ces prétendus principes, peuvent varier avec les guttas commerciales qui les ont fournis. Le manque d'une matière première toujours identique à elle-même, permettant de reproduire, avec certitude et par des procédés invariables, les faits antérieurement observés, avait conduit à ajourner la suite et la publication de ces recherches jusqu'à l'époque où il serait possible d'opérer sur des guttas d'origine botanique certaine. Or, aujourd'hui encore, nous ne disposons pas de gutta malaise, dont l'origine botanique soit assurée.

Depuis ces observations restées inédites, divers expérimentateurs se sont occupés de l'étude des principes constitutifs de la gutta-percha.

En collaboration, M. William Ramsay, M^{me} Harriette Chick et M. Franck Collingridge, dans des *Recherches sur la composition chimique de la gutta-percha* (1), ont étudié notamment l'albane d'une gutta, dont l'origine n'est pas indiquée dans le mémoire, mais que M. Ramsay a bien voulu nous dire être une gutta de feuilles.

L'année suivante, M. A. Tschirch a étudié l'albane de la *gutta-percha* (2) ; il a traité comparativement une gutta du commerce récente et un échantillon oxydé à l'air. Il a continué à envisager la gutta-percha comme un produit toujours identique à lui-même, car il ne fixe pas l'origine des guttas traitées.

Dans un travail récent, *sur la présence d'éthers cinnamiques dans quelques sortes de guttas-perchas* (3), M. van Romburgh a fourni des données intéressantes sur des albanes de diverses origines. En commun avec M. van der Linden, M. van Romburg a établi l'identité d'un des principes extraits de la gutta du *Palaquium calophyllum* de la Nouvelle-Zélande, avec la cristalalbane retirée par M. Tschirch d'une gutta d'origine inconnue ; ce fait porte à admettre l'existence de produits communs dans les deux albanes. D'autre part, des essais effectués sur le *Payena Leerii* et le *Palaquium Treubi* ont fourni de même des produits différents ; cela tend à faire penser que les deux albanes sont elles-mêmes différentes ; toutefois, la gutta du *Payena Leerii* est une matière assez distincte de la gutta d'un *Palaquium*, de telle sorte que l'identité

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 21, p. 1367-1373, 29 novembre 1902

(2) *Arch. der Pharm.*, t. 141, p. 481-495, 17 octobre 1903.

(3) *Ber. der d. chem. Ges.*, t. 37, p. 3440, 24 septembre 1904.

des principes constitutifs des guttas-perchas reste toujours en question.

II. — Après de nombreuses tentatives infructueuses pour recevoir des guttas malaises d'origine botanique certaine, nous avons entrepris l'étude comparative des principes qui constituent les guttas extraites des feuilles de plantes bien déterminées.

En 1892 (1), M. Jungfleisch a fait connaître, en effet, que les vaisseaux des feuilles et des jeunes pousses de plantes à gutta contiennent des quantités considérables de cette substance ; il a indiqué, en même temps, que l'extraction peut être effectuée au moyen de divers dissolvants. Cette observation a été l'origine d'une nouvelle industrie de la gutta-percha, industrie dans laquelle on a aussi réalisé l'extraction d'une gutta très pure, mais avec des rendements faibles, par des procédés mécaniques, incapables d'atteindre le produit contenu dans les vaisseaux fins des feuilles.

Les produits industriels de l'exploitation des feuilles ne peuvent actuellement être employés dans nos recherches. Les feuilles livrées par les malais aux fabricants de gutta des feuilles, dans chaque port d'expédition, proviennent de l'ensemble des diverses espèces végétales exploitées dans la contrée voisine. Leur examen direct ne permet pas de les choisir, de les trier. Dans l'état actuel de nos connaissances, en effet, nous ne parvenons pas à distinguer leur origine botanique : sur un même *Palaquium*, les feuilles affectent des apparences qui varient avec les circonstances de leur développement : par exemple, les feuilles poussées sur une souche recépée ne ressemblent nullement à celles que portait le même végétal avant le recépage. Il y a plus : les feuilles provenant de deux végétaux d'espèces différentes, l'un donnant en abondance de la gutta d'excellente qualité, alors que l'autre n'en donne pour ainsi dire pas, présentent parfois des similitudes d'aspect telles qu'il n'est pas possible de les distinguer. D'ailleurs l'étude histologique de ces feuilles n'a fourni jusqu'ici aucun caractère permettant de préciser l'espèce dont elles proviennent. Il faut donc renoncer aux feuilles commerciales pour des expériences qui doivent porter sur des feuilles d'origine certaine.

III. — Nous devons à M. de la Fresnaye, fabricant de gutta des feuilles, les matières premières qui ont fourni les résultats dont il s'agit ici ; il a bien voulu mettre à notre disposition deux lots de feuilles d'origine bien déterminée, provenant, par le bienveillant

(1) *Bulletin de la Soc. d'Encour. pour l'Ind. nat.*, 1892, séance du 10 juin.

intermédiaire de M. Dybowski, des établissements hollandais de Buitenzorg. Ce sont des feuilles de *Palaquium Treubi* et des feuilles de *Palaquium gutta*. Nous présentons à M. Dybowski et à M. de la Frèsnaye nos biens sincères remerciements.

La méthode que nous avons suivie exige elle-même quelques observations. Si l'on a appliqué aux feuilles d'un *Palaquium* connu l'extraction par un dissolvant, il sera nécessaire, quand on comparera la composition du produit avec celle de la gutta malaise fournie par le même végétal, de tenir compte des quelques principes que le dissolvant a pu enlever aux feuilles et introduire dans la gutta provenant des laticifères. C'est ainsi que le lavage préalable des feuilles entières, avec un premier dissolvant hydrocarboné, enlève l'enduit de cire qui les recouvre ; or, si ce lavage n'a pas été pratiqué, cette cire se trouve ajoutée au produit.

Nous avons, pour ne rien négliger, étudié l'ensemble des substances enlevées aux feuilles par le dissolvant. Quand il nous sera possible d'examiner une gutta malaise ou une gutta mécanique ayant pour origine le même *Palaquium*, nous pourrons reconnaître si, parmi les principes isolés, il en est qui se soient ajoutés à ceux fournis par les laticifères des feuilles.

Nos recherches ont porté d'abord sur le *Palaquium Treubi*, parce que nous disposons d'une plus grande quantité de ses feuilles. La gutta de cette plante est d'ailleurs de qualité secondaire ; elle contient — et cela était avantageux pour notre travail — une assez forte proportion de produits autres que l'hydrocarbure donnant au mélange les propriétés qui le font rechercher. Voici le traitement auquel les feuilles de *P. Treubi* ont été soumises.

IV. — Les feuilles ont été pulvérisées, traitées par la soude diluée, lavées, séchées et épuisées par le toluène. La solution toluénique a été concentrée par distillation dans le vide, vers 100°, et le résidu, encore liquide, a été versé, en agitant vivement, dans deux fois son volume d'alcool en ébullition ; tandis que les principes qui constituent l'albane et la fluavile restent, pour la plus grande partie, en solution, l'hydrocarbure se précipite ; il se rassemble si l'on maintient le mélange en ébullition, pendant quelques heures, dans un appareil à reflux. On le sépare, on le redissout à 100° dans le toluène et on le précipite de nouveau dans l'alcool bouillant ; enfin on répète une troisième fois la même purification de l'hydrocarbure. Nous reviendrons sur les propriétés de cet hydrocarbure de la gutta de *P. Treubi*.

Les liqueurs alcooliques, chargées de toluène, abandonnent de

la cire par refroidissement; on sépare celle-ci par filtration. Après distillation d'une partie de l'alcool, le liquide dépose de nouveau de la cire, accompagnée d'un autre produit, fusible à 260° après purification. La faible quantité de cedernier, qui est restée en solution, se sépare surtout dans le liquide refroidi, la cire se déposant plus vite pendant le refroidissement. On filtre le résidu alcoolique et toluénique, puis on distille jusqu'à siccité, en opérant à 100° et dans le vide. La masse sèche ayant été reprise par l'alcool bouillant, la solution dépose encore, en refroidissant, de la cire avec le produit fusible à 260°.

Les eaux-mères alcooliques, abandonnées pendant longtemps, déposent peu à peu des mamelons sphériques, translucides, qui, avec d'autres principes, contiennent une substance cristallisée, fusible vers 240°.

Finalement, l'eau-mère alcoolique, distillée, laisse la matière que l'on a nommée fluavile; la solution de celle-ci dans l'éther de pétrole abandonne encore, par cristallisation lente, une quantité notable des mêmes produits précédemment séparés.

V. — En traitant les divers groupes de substances ainsi obtenues, nous avons pu isoler plusieurs principes définis, dont nous avons poursuivi l'étude. Dans la présente note, nous devons nous borner à faire connaître l'un d'eux, le corps fusible à 260°, qui a été cité plus haut.

On a vu que cette substance a été obtenue mélangée de cire. On épuise la masse à l'alcool bouillant, qui dissout plus abondamment la cire que le corps avec lequel elle se trouve; lorsque la liqueur d'épuisement ne se trouble plus pendant le refroidissement, la cire est écartée presque complètement. Le résidu est alors purifié par des cristallisations dans le benzène bouillant, répétées jusqu'à ce que le point de fusion soit constant; on trouve alors celui-ci fixé à 260°, la température étant prise au bloc Maquenne. Pour rappeler son origine botanique, nous nommerons provisoirement ce produit *paltreubine*.

La paltreubine, obtenue par refroidissement de sa solution dans le benzène, constitue de petites aiguilles incolores et soyeuses. L'évaporation spontanée et lente de sa solution benzénique la fournit en cristaux que M. Wyruboff a pris la peine de déterminer; nous reproduisons plus loin la note et la figure qu'il a bien voulu nous remettre (Voyez page 332, fig. 1).

Les cristaux fondent à 260°, ainsi qu'il a été dit.

Vers 230°, la paltreubine, chauffée dans une cellule du bloc, sous

un couvre-objet, se sublime en prismes allongés, de forme caractéristique, sans mélange d'autres cristaux. Elle est sans action sur la lumière polarisée. Le benzène et le toluène chauds sont ses meil-

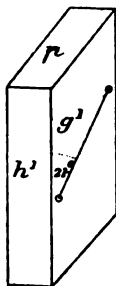


Fig. 1. = *Paltreubine*.

Clinorhombique. On n'observe que les faces $h(100)$, $g'(010)$ et $p(001)$.

$$h'g'(100\ 010) = 90^\circ;$$

$$p\ g'(001\ 010) = 90^\circ;$$

$$p\ h'(001\ 100) = 112^\circ 52'.$$

Le plan des axes optiques est perpendiculaire à g' et fait avec l'arête $h'g'$ un angle de 20° . Bissectrice négative perpendiculaire à g' , probablement obtuse: $2H = 112^\circ$ environ.

G. WYROUBOFF.

leurs dissolvants; à froid, ils la dissolvent à peine. Elle est presque insoluble dans la plupart des autres véhicules, à chaud comme à froid.

L'analyse assigne à la paltreubine la formule $C^{30}H^{50}O$. Cette analyse n'est pas sans présenter des difficultés: la combustion n'est que lentement complète; nous avons dû en opérer un grand nombre pour atteindre un résultat assuré. D'autre part, la faible solubilité du composé ne nous a pas permis d'obtenir des déterminations cryoscopiques satisfaisantes.

La formule $C^{30}H^{50}O$ fait de la paltreubine un isomère des amyri-nes, substances qui ont été très bien étudiées par M. West-berg (1) et dont le prototype a été extrait de la résine élémi. Ce savant a séparé l'amyrine de l'élémi, par cristallisation et surtout par éthérification, en amyri- α et amyri- β , fusibles à $180-181^\circ$ et à $193-194^\circ$. Ces amyri-nes présentent le pouvoir rotatoire, alors que la paltreubine est inactive; l'identité ne peut donc être ad-mise. D'ailleurs les points de fusion des amyri-nes sont inférieurs d'au moins 65° à celui de la paltreubine.

(1) *D. ch. G.*, 1887, p. 1242; 1890, p. 3186; 1891, p. 3834 et 3836; etc.

VI. — Comme l'amyrine de l'élémi, d'autre part, la paltreubine fournit des éthers ; mais ici encore les dérivés obtenus distinguent nettement la paltreubine des amyriines.

Chauffée à 175° , en tubes scellés, avec un excès d'anhydride acétique, la paltreubine est entièrement éthérifiée après vingt-quatre heures. L'éther éthylique sépare le produit en une partie soluble et une partie peu soluble. Purifiée par des cristallisations dans le benzène, la partie soluble forme des prismes fusibles à 235° ; la partie peu soluble dans l'éther, purifiée de la même manière, constitue des aiguilles fondant à 290° . Les deux produits présentent la composition d'un éther acétique de la paltreubine. Chacun d'eux, saponifié par la potasse alcoolique, fournit un alcool particulier, isomère de la paltreubine. Nous nommerons *alcool paltreubylique- α* l'alcool provenant de la saponification de l'éther acétique fusible à 235° et *alcool paltreubylique- β* celui que fournit l'éther acétique fusible à 290° .

VII. — L'acétate de paltreubyle- α , $C^{30}H^{49}-CO^2-CH^3$, fusible à 235° , donne, dans le benzène et par refroidissement, des cristaux

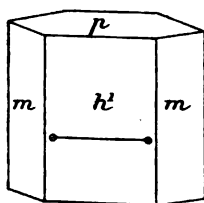


Fig. 2. — Acétate de paltreubyle- α :

Clinoï rhombique. Faces observées : $h^1(100)$, $p(001)$ et $m(110)$. On ne peut donc déterminer que l'un des paramètres. Clivage parfait $h^1(100)$.

$$0,8018 : 1 : ?$$

$$\gamma = 121^{\circ}$$

$$*ph'(001 \ 100) = 121^{\circ} ;$$

$$*mh'(110 \ 100) = 145^{\circ}30' ;$$

$$mp(110 \ 001) = 115^{\circ}8'.$$

Plan des axes optiques perpendiculaires à $g^1(010)$. Bissectrice positive inclinée sur une normale à $h^1(100)$ dans l'angle aigu ph^1 . $2H = 91^{\circ}$ environ.

G. WYROUBOFF.

assez volumineux ; par évaporation spontanée, la solution benzénique fournit des prismes très nets, que M. Wyrouboff a eu la bonté de déterminer (Voyez page 333, fig. 2).

L'*alcool paltreubylique- α* , $C^{30}H^{49}-OH$, est obtenu en saponifiant son éther acétique, par ébullition prolongée avec la potasse alcoolique.

que. Purifié par des cristallisations dans le benzène, il se présente en cristaux aiguillés, fondant à 190° . L'évaporation lente de la solution benzénique donne uniquement des aiguilles fines, indéterminables.

Cet alcool et son éther acétique, en solution benzénique, sont inactifs sur la lumière polarisée. Une telle inactivité est à rapprocher des activités de l'amyrine- β ($\alpha_D = +99^{\circ},80$) et de l'acétate d'amyrine- β ($\alpha_D = +78^{\circ},6$), à cause du voisinage des points de fusion des deux alcools et de leurs éthers acétiques; l'amyrine- β fond à 193° et l'acétate d'amyrine- β à 236° , alors que l'alcool paltreubylique- α fond à 190° et son acétate à 235° . Nous reviendrons sur ces relations.

VIII. — L'acétate de paltreubyle- β , $C^{30}H^{46}-CO^2-CH^3$, cristallise dans le benzène, par refroidissement, en prismes incolores, bien développés. La solution dans le même dissolvant fournit, par éva-

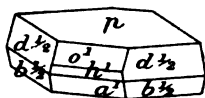


Fig. 3. — Acétate de paltreubyle- β

Clinorhombique. Faces observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $o^1(101)$, $a^1(\bar{1}01)$,

$d^{1/2}(111)$, $b^{1/2}(\bar{1}11)$. Clivage parfait $p(011)$.

$1,4687 : 1 : 4,4930$

$p'h^1 = 91^{\circ}26'$.

Angles	Calculés	Mesurés
o^1p (101 001)	$109^{\circ}26'$	—
a^1p (101 001)	$106^{\circ}50'$	$106^{\circ}52'$
h^1p (100 001)	$91^{\circ}26'$	$91^{\circ}38'$
$d^{1/2}p$ (111 001)	—	$*101^{\circ}14'$
$b^{1/2}p$ ($\bar{1}11$ 001)	—	$*99^{\circ}40'$
$d^{1/2}o^1$ (111 101)	$125^{\circ}50'$	$125^{\circ}51'$
$b^{1/2}a^1$ ($\bar{1}11$ $\bar{1}01$)	—	$*125^{\circ}26'$
$b^{1/2}d^{1/2}$ ($\bar{1}11$ 111)	$112^{\circ}46'$	$112^{\circ}58'$

Le plan des axes est parallèle au plan de symétrie. La bissectrice négative, probablement obtuse, est inclinée sur la normale à p (001), dans l'angle aigu ph^1 . $2H = 107^{\circ}$ environ.

G. WYROUBOFF.

poration lente, des prismes clinorhombiques volumineux. Leur forme cristalline, que M. Wyrouboff a eu la complaisance d'étudier, est nettement différente de celle de l'acétate de paltreubyle- α (Voyez page 334, fig. 3).

L'acétate de paltreubyle- α est moins soluble dans les dissolvants que son isomère- α .

L'alcool paltreubylique- β , $C^{30}H^{49}.OH$, résultant de la saponification de l'éther précédent par la potasse alcoolique, a été purifié par des cristallisations répétées dans le benzène bouillant; il se sépare, pendant le refroidissement, en aiguilles très fines et très longues, dont le feutre solidifie le mélange. Chauffé au bloc Maquenne, sous un couvre-objet, il se sublime vers $270-275^{\circ}$, en aiguilles prismatiques. La solubilité dans le benzène est faible à chaud, presque nulle à froid; dans la plupart des autres dissolvants, elle est très faible.

IX. — L'alcool paltreubylique- β , produit artificiel obtenu, comme on l'a vu plus haut, par transformation de la paltreubine du *Paladium Treubi*, n'a jamais été rencontré dans la gutta brute des feuilles de ce végétal. Il est identique cependant avec un principe naturel que nous avons retiré des feuilles du *P. gutta* et du *P. Bornense*; il est encore identique avec un alcool que nous ont fourni, en abondance, des matières séparées lors de la purification industrielle de la gutta des feuilles, matières que nous devons à l'obligeance de M. de la Fresnaye. Cette dernière particularité permettra de compléter une étude développée de l'alcool paltreubylique- β .

M. Wyruboff a étudié les cristaux de l'éther acétique fourni par l'alcool paltreubylique- β de ces diverses origines. Il les a trouvés identiques avec ceux décrits plus haut, provenant de l'éthérification de la paltreubine.

Nous tenons à remercier M. Wyruboff de la bienveillance inlassable avec laquelle il nous a éclairés de ses renseignements cristallographiques; ceux-ci nous ont été précieux en de nombreuses circonstances de ces recherches.

X. — Quelles relations existent entre la paltreubine et ses dérivés, les alcools paltreubyliques? M. Westerberg a vu que l'amyrine de la résine élémi donne les éthers acétiques de deux alcools différents, l'amyrine- α et l'amyrine- β , mais il a considéré l'amyrine de l'élémi comme un mélange, très difficile à séparer, de ces deux derniers alcools. Dans le cas de la paltreubine, la cristallisation lente dans divers dissolvants ne fournit qu'une seule sorte de cristaux, dont on trouve plus haut la détermination; en outre, les alcools paltreubyliques, après qu'on les a mélangés, sont séparés aisément par des cristallisations; il ne s'agit donc pas d'un mélange.

D'autre part, M. Westerberg a déjà fait remarquer que les formules et certaines propriétés des amyrynes permettent d'envisager ces substances comme des alcools dérivant d'un triterpène

$(C^{10}H^{16})^3$, de la même manière qu'un bornéol dérive d'un carbure $C^{10}H^{16}$. Une observation semblable semble s'appliquer aussi à la paltreubine et aux alcools paltreubyliques. Les isomérisations par éthérification étant nombreuses parmi les hydrates camphéniques, nous sommes portés à envisager la paltreubine comme un alcool qui s'isomérisé dans deux directions, lors de l'éthérification par l'anhydride acétique.

XI. — Remarquons encore que la solution chloroformique de paltreubine, traitée par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, donne une coloration brune, dans les conditions où la cholestérine animale fournit une coloration violette.

Nous ferons connaître prochainement d'autres principes définis, de même origine que les précédents.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur un sulfate de chrome dont l'acide est totalement dissimulé et sur l'équilibre des dissolutions chromiques; Albert COLSON (C. R., t. 144, p. 79; 14.1.1907). — Le sulfate de chrome du commerce a été dissous dans l'eau, avec addition d'un peu de SO^4H^2 afin de donner à la solution la composition du sulfate $Cr^2(SO^4)^3$. Cette solution, après avoir été exposée plusieurs mois à la lumière solaire, a été soumise à l'évaporation spontanée dans un cristallisateur. Puis, au moyen de l'alcool à 75 0/0, on a séparé le sel violet insoluble des sels verts solubles. L'addition d'alcool absolu à la liqueur provoque le dépôt d'une huile qui, décantée se concrète en cristaux verts ayant la composition $OCr^4(SO^4)^5 + 18H^2O$. Les eaux-mères abandonnées dans le vide sec, laissent déposer des feuillets verts, transparents, hygroscopiques ayant la formule $Cr^2(SO^4)^3 + 6H^2O$. Ce sel est lentement soluble dans l'eau froide; l'étude thermique de l'action de $BaCl^2$ sur sa solution récente montre que l'acide combiné y est totalement dissimulé. Ce sel paraît être identique à celui obtenu par l'action de SO^2 sur CrO^3 dissous. La solution aqueuse se modifie à froid en ce sens que $1/3$ de l'acide devient pptable par $BaCl^2$. Le sel ainsi modifié est représenté par la formule $Cr^2(SO^4)^2(OH)(SO^4H)$.

L'auteur développe quelques considérations sur les équilibres qui s'établissent entre les sels verts et violets dans les sol. aqueuses de sulfate chromique.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 MARS 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. KARL (Adrien), 43, rue Denfert-Rochereau ;

M. THOMAS (Pierre), préparateur à la Faculté des sciences et à l'Institut Pasteur, 77, rue Blomet.

Sont nommés membres non résidents :

M. BALTA DE CELA (Joseph), professeur de chimie industrielle à l'Ecole supérieure d'industrie, à Tarrasa (Espagne) ;

M. FUCHS (Carlos), docteur ès sciences, 13, rue de Naples, à Paris.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. FRAQUET (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 9, avenue de Villiers, à Paris, présenté par MM. DESGREZ et BÉHAL ;

M. SANNA (Andréa), professeur à l'Institut technique de Casale-Montferrato (Italie), présenté par MM. Giuseppe Oddo et Elfisio MAMELI ;

M. STIEGLITZ (Julius), ph. D., Kent Chemical Laboratory, University of Chicago, U. S. A., présenté par MM. BOUVEAULT et BÉHAL ;

M. AMOUROUX (Gaëtan), licencié ès sciences, 5, rue Bayard, à Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE.

M. BOURGEOIS fait hommage d'un opuscule sur quelques instruments d'optique d'un usage courant dans les laboratoires.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;
Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach.

MM. C. MATIGNON et R. TRANNOY ont déposé un pli cacheté, à la date du 22 mars.

M. DELACRE a envoyé une note sur l'alcool pinacolique tertiaire.

La Société a reçu, à l'occasion de la mort de M. Berthelot, une dépêche de la *Deutsche chemische Gesellschaft*, annonçant l'intention de déposer une couronne à ses obsèques.

Les dernières volontés de M. Berthelot n'ont pas permis d'accueillir ce témoignage d'admiration et de condoléance.

La *Société chimique russe* a envoyé la dépêche suivante :

« La *Société chimique russe*, adressant ses sentiments de condoléances les plus sincères, prie d'associer sa voix aux expressions de profonde estime du monde entier, devant le tombeau de l'illustre Marcellin Berthelot, dont le génie a su trouver la clef de la synthèse organique et poursuivre pendant un demi-siècle, avec une persévérance incomparable, les problèmes de la mécanique chimique.

« *Vice-président*, IAKOVKINE.

« *Secrétaire*, TISTCHENKO. »

M. LE PRÉSIDENT prononce ensuite l'allocution suivante :

« MESSIEURS,

« Vous connaissez tous les circonstances de la mort si belle et si émouvante de notre illustre président d'honneur, M. Berthelot. Ce noble vieillard, qui avait résisté à un travail scientifique ininterrompu et prodigieux de soixante ans, n'a pu supporter la douleur de quitter la compagne de sa vie. Qu'il me soit permis d'adresser en votre nom à la famille Berthelot, si cruellement éprouvée, vos sympathiques condoléances.

« Les obsèques nationales de l'illustre savant auront lieu lundi, à 10 heures du matin, au Panthéon. M. le ministre de l'Instruction publique, seul, y prendra la parole. M. Jungfleisch, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie, élève et ami de l'illustre défunt, a bien voulu accepter d'écrire pour notre *Bulletin* la biographie de M. Berthelot.

« Parmi tous les savants de génie dont le labeur scientifique a fécondé la seconde moitié du xix^e siècle, deux surtout ont vu leur popularité, dépassant le cadre restreint des corps savants et des académies, se répandre largement dans la société contemporaine tout entière. Ces deux hommes sont deux Français, deux chimistes, Louis Pasteur et Marcellin Berthelot. Le monde entier a été reconnaissant au premier des conséquences immédiates de ses découvertes qui ont modifié si profondément l'hygiène, la médecine et la chirurgie. Qui oserait se montrer ingrat envers celui qui l'a protégé de la mort ?

« L'admiration pour Berthelot est plus désintéressée et plus réfléchie ; elle ne se rencontrera que chez des gens d'une culture intellectuelle avancée. C'est parce que les conséquences de ses travaux sont d'ordre plutôt philosophique que pratique. Ses premières synthèses organiques nous ont ouvert une voie lumineuse ; elles ont montré la possibilité pour l'homme de reconstituer, à partir des éléments, toutes les substances, matériaux des organes de la vie. D'autre part, la thermochimie a permis d'aborder avec précision l'étude et la mesure de l'énergie chimique. On ne pouvait embrasser un champ plus vaste. Berthelot l'a défriché, à nous d'en tirer la moisson de sagesse et de vérité.

« Berthelot était déjà un savant connu quand est née la *Société chimique* ; il s'intéressa à ses débuts, prit une part active à ses travaux et la présida à plusieurs reprises. Pour lui témoigner notre reconnaissance de l'appui qu'il nous a souvent donné et du lustre que son génie jetait sur notre Société, nous l'avons nommé président d'honneur à vie en 1900. Sa présence aux fêtes de notre cinquantenaire était attendue avec impatience par nous tous ; nous aurions été heureux de faire entendre à nos hôtes sa noble parole, habituée à exprimer des idées si libérales et si élevées, sa foi dans la science éducatrice d'une humanité meilleure.

« C'est la seconde fois, en quelques semaines, que la mort nous frappe à la tête et au cœur. Malgré cela, nous continuerons à marcher en avant avec confiance, car le vieux sol français, qui a produit Moissan et Berthelot, a de larges réserves pour l'avenir. »

Après ces paroles, M. LE PRÉSIDENT lève la séance en signe de deuil.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 4 MARS 1907.

Présidence de M. HÉRISSON-LAPARRE, président.

M. JOB a étudié la formation de liqueurs vertes cobaltiques par oxydation spontanée. Le tartrate cobalteux est dissous dans un excès de tartrate de soude. La liqueur supporte sans précipitation l'addition de soude caustique et devient alors spontanément oxydable. Il se forme un cobaltitartrate d'un vert intense, probablement identique à celui que peut fournir l'eau oxygénée en liqueur neutre. Le cobaltitartrate est réduit à froid par un grand nombre de réactifs, de sorte que le cobalt peut, dans ces conditions, servir de véhicule d'oxygène. — L'addition de glycérine ralentit l'oxydation mais rend plus stable le produit obtenu. — Des expériences analogues ont été faites pour le manganèse. L'oxydation de la liqueur manganotartrique est instantanée en présence de soude. L'addition de glycérine diminue la vitesse d'oxydation et abaisse la dose totale d'oxygène fixé.

M. E. NICOLAS rappelle que l'urine normale des diverses espèces engendre du furfurol par chauffage avec HCl concentré, et qu'elle doit cette propriété, comme aussi son action lévogyre, surtout aux conjugués glycuroniques qu'elle renferme. La quantité de furfurol produite est d'ailleurs variable, ainsi que la déviation G. observée au polarimètre, et plus grande avec les urines d'herbivores qu'avec celles de l'homme et du chien.

Il décrit un procédé simple et directement applicable à l'urine, de recherche des composés furfurogènes dans ce liquide. Ce procédé est basé sur la formation du furfurol dans les conditions indiquées et la propriété qu'a cet aldéhyde de donner avec l'indoxyle, issu du dédoublement par HCl des composés indoxyliques de l'urine, un produit de condensation dont les solutions dans certains dissolvants ont une belle fluorescence verte. L'urine est chauffée à l'ébullition avec son volume de HCl; refroidie brusquement et agitée avec un peu de C⁶H⁶. Le benzène devient généralement fluorescent, se colore suivant les cas, en jaune plus ou moins foncé, jaune rouge ou rouge violacé et renferme souvent, avec des

composés phénoliques un peu d'indigotine et d'indirubine. Il est recueilli, lavé à l'eau distillée, puis avec une solution alcaline légère, qui entraîne les produits phénoliques et est enfin filtré sur un filtre sec. On peut accroître sa fluorescence en réduisant son volume par évaporation partielle; on peut encore évaporer complètement C^6H^6 et reprendre le résidu par une solution alcaline. Celle-ci dissout l'indogénide du furfurool et laisse l'indigo bleu et l'indigo rouge indissous; agitée avec quelques cc. de C^6H^6 , elle abandonne l'indogénide à ce dissolvant, qui prend une fluorescence verte manifeste.

La réaction est très sensible.

MM. Paul SABATIER et A. MAILHE ont appliqué aux carbylamines la méthode d'hydrogénation directe par catalyse : la réaction se produit et fournit les amides correspondantes à côté de réactions accessoires plus ou moins importantes.

Ils ont de même pu hydrogéner les carbimides. Particulièrement l'isocyanate de phényle se scinde en donnant de l'aniline. L'isocyanate d'éthyle fournit de l'éthylamine.

M. CAMICHEL fait une étude critique des différentes méthodes qui permettent de mesurer les phénomènes de radioactivité.

M. SENDERENS montre que le noir animal lavé absorbe l'oxygène et décompose NO et NO^2 , et est un agent catalyseur pour les alcools. Il annonce que la silice et la ponce chauffés à 250° sont aussi des catalyseurs de ces alcools et qu'ils donnent un carbure éthylénique.

M. MAILHE rappelle qu'il résulte d'expériences qu'il a faites avec M. Sabatier que la silice a un pouvoir catalytique nul vis-à-vis des alcools.

M. HEUNNER fait l'exposé de la situation financière de la Société.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

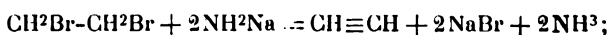
N° 49. — Sur quelques réactions de l'amidure de sodium ; par MM. Louis MEUNIER et E. DESPARMET.

L'emploi de l'amidure de sodium en chimie organique a déjà donné lieu à un assez grand nombre de travaux que nous nous sommes proposés de compléter en étudiant :

- 1° L'action de l'amidure de sodium sur quelques dérivés polyhalogénés des carbures ;
- 2° L'emploi de l'amidure de sodium comme substitut de l'éthylate pour l'obtention des dérivés sodés ;
- 3° L'action de l'amidure de sodium sur les aldéhydes.

Action de l'amidure de sodium sur les dérivés polyhalogénés des carbures.

a) En étudiant l'action du bibromure d'éthylène sur l'amidure de sodium, nous avons constaté que la réaction s'orientait dans un sens inattendu et conduisait à l'obtention d'acétylène, conformément à l'équation :



autrement dit, chaque molécule d'amidure élimine HBr, de la même manière que la potasse alcoolique dans la préparation des carbures acétyléniques.

Pour réaliser cette réaction, il suffit de faire tomber le bibromure d'éthylène sur l'amidure de sodium pulvérisé contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux ; à la température du bain-marie, la réaction s'amorce et il se dégage régulièrement un mélange d'ammoniaque et d'acétylène qui ont été séparés par l'acide sulfurique très étendu.

L'acétylène a été caractérisé par sa combinaison cuivreuse.

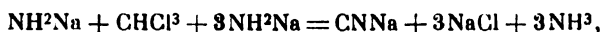
b) Si l'on fait réagir le chloroforme sur l'amidure de sodium pulvérisé, la réaction ne s'amorce que difficilement, mais elle devient alors souvent explosive. On peut arriver à l'effectuer norma-

lement en faisant tomber de l'amidure en poudre, par petites portions, dans le chloroforme en excès.

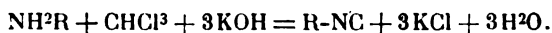
En chauffant légèrement, il se dégage du gaz ammoniac et il se précipite un mélange de chlorure et de *cyanure de sodium*.



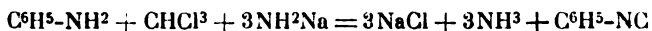
Or, cette équation peut être décomposée de la manière suivante :



et, sous cette forme, elle devient identique à celle qui intervient dans la préparation des carbylamines :



Cette manière de voir peut se justifier; en effet, nous avons constaté que, si l'on chauffe du chloroforme dilué dans le benzène anhydre avec 1 molécule d'aniline et 3 molécules d'amidure, il y a formation de phényl-carbylamine qui a été caractérisée par son odeur et son point d'ébullition (78° sous 40 mm. de mercure) :



On voit donc que, dans cette réaction, comme dans celle du dibromure d'éthylène, *chaque molécule d'amidure enlève une molécule d'hydracide, comme le ferait la potasse alcoolique*.

Le bromoforme agit comme le chloroforme, mais sa réaction est encore plus violente.

Emploi de l'amidure de sodium comme substitut de l'éthylate pour l'obtention des dérivés sodés.

L'amidure de sodium avait déjà été employé par Alexeieff (1) et Titherley (2), pour l'obtention des dérivés sodés des amides, et par Haller (3), pour la préparation du dérivé sodé de la méthylcyclohexanone; d'autre part, Claisen et Feyerabend (4) avaient mon-

(1) *Journ. Soc. Phys. Chim. Rus.*, t. 34, p. 526.

(2) *Proc. Chem. Soc.*, t. 18, p. 186.

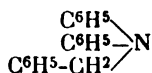
(3) *C. R.*, t. 140, p. 127.

(4) *D. ch. G.*, t. 38, p. 709.

tré qu'il pouvait être employé avantageusement comme agent de condensation à la place de l'éthylate. Nous avons utilisé avec succès ce corps :

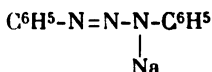
A) *Pour l'obtention des dérivés sodés des amines primaires et secondaires.* — C'est ainsi, par exemple, que l'aniline et la diphénylamine, en solution étherée, réagissent avec la plus grande facilité sur l'amidure de sodium en dégageant de l'ammoniaque et en se transformant conséquemment en dérivés sodés.

Nous avons appliqué cette réaction pour obtenir, dans de très bonnes conditions, la benzyldiphénylamine :



Il suffit, pour cela, de faire tomber goutte à goutte une molécule de diphénylamine en solution étherée sur un léger excès d'amidure de sodium, recouvert d'une solution étherée d'une molécule de chlorure de benzyle. Il se produit une réaction très intense et il se dégage du gaz ammoniac. Lorsque la réaction est terminée, il se produit, par refroidissement, une cristallisation abondante de benzyldiphénylamine fusible à 85-86°, facile à séparer du chlorure de sodium par cristallisation dans l'alcool.

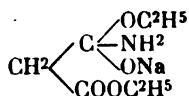
B) *Pour l'obtention des dérivés sodés des diazoamidés.* — C'est ainsi qu'en faisant réagir une molécule d'amidure de sodium pulvérisé sur une solution étherée d'une molécule de diazoamidobenzène, il se produit encore un dégagement régulier de gaz ammoniac et il se sépare, sous forme de beaux cristaux, le dérivé sodé :



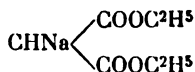
Ce corps, trop instable à l'air humide pour être analysé, a été caractérisé par l'action du chlorure de benzoyle, qui donne, avec la plus grande facilité, un dépôt de chlorure de sodium et du benzyldiazoamidabenzène fusible à 131°.

C) *Pour l'obtention des dérivés sodés du malonate d'éthyle.* — En faisant réagir une molécule d'amidure de sodium sur une molécule de malonate d'éthyle, la réaction est immédiate. Si on opère au sein du benzène anhydre, il se forme à froid une gelée transpa-

rente instable, sans dégagement de gaz ammoniac. Il y a probablement formation du dérivé d'addition :



Si l'on chauffe au bain-marie, il se dégage alors du gaz ammoniac, la masse se fluidifie et il se forme le dérivé sodé soluble dans le benzène :



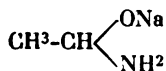
Ce dérivé sodé a été caractérisé par chauffage avec une molécule d'iodure d'éthyle ; il s'est produit une abondante précipitation d'iodure de sodium qui a été séparée par filtration. Le liquide filtré, soumis à la rectification, a fourni, avec les rendements habituels, de l'éthylmalonate d'éthyle bouillant vers 207°.

Les phénomènes de condensation, d'une part, et de formation d'amide, d'autre part, observés par Titherley (1) sur certains éthers sels d'acides monobasiques, semblent très peu actifs dans le cas du malonate d'éthyle et la réaction principale consiste dans la formation du dérivé sodé.

Action de l'amidure de sodium sur l'aldéhyde ordinaire.

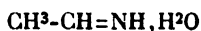
Si on fait tomber goutte à goutte de l'aldéhyde éthylique anhydre sur l'amidure de sodium recouvert d'éther anhydre et refroidi par la glace, on constate l'apparition d'un précipité blanc qui ne s'altère pas sensiblement si l'on opère dans une atmosphère sèche, réalisée, par exemple, au moyen d'un courant d'hydrogène sec. En même temps, il se dégage du gaz ammoniac et il se forme, conséquemment, une certaine quantité d'aldéhydate d'ammoniac. La formation d'aldéhydate d'ammoniac est facile à constater ; si le tube d'arrivée de l'aldéhyde ne plonge pas dans le liquide, il est rapidement obstrué par une cristallisation abondante d'aldéhydate qui a été caractérisé nettement.

Pour expliquer le dégagement de gaz ammoniac qui se produit pendant la réaction, il semble logique d'admettre qu'une première molécule d'amidure réagit sur l'aldéhyde pour donner naissance, par simple combinaison moléculaire, au sel de sodium de l'aldéhydate :

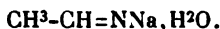


(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. 81, p. 1520. • •

Or, l'on sait, d'après les travaux de Delépine (1), que l'aldéhydate d'ammoniac doit être considéré comme l'hydrate de l'éthylidène-imine et que sa formule doit s'écrire :



Dès lors, le sel de sodium précédent deviendrait :



Dans ces conditions, il n'est pas douteux qu'une deuxième molécule d'amidure interviendra pour absorber la molécule d'eau de l'hydrate en donnant de la soude et un dégagement d'ammoniac.

Le précipité qui se forme est donc constitué vraisemblablement par un mélange d'éthylidène-imine sodée, d'aldéhydate d'ammoniac et de soude. Il ne nous a pas été possible de séparer les constituants de ce mélange qui s'altère à l'air humide ; nous avons pu cependant, en le séchant dans une atmosphère d'hydrogène sec, doser le sodium et constater que le poids de ce métal contenu dans la substance analysée était variable d'une expérience à l'autre et très inférieur à la quantité théorique exigée par la formule :



Nous avons trouvé, par exemple, dans deux de nos déterminations, 10.13 et 11.26 Na 0/0, tandis que la quantité théorique correspondant à la formule précédente était égale à 35.38 0/0.

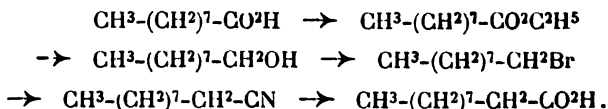
(Laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Lyon.)

N° 50. — Sur une méthode de préparation des aldéhydes acycliques (II) ; par M. P. BAGARD.

Acide α -oxycaprique et nonanal.

I. — Préparation de l'acide caprique.

Nous avons préparé synthétiquement l'acide caprique à partir de son homologue inférieur, l'acide pélargonique, au moyen des différentes réactions suivantes :



(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 16.

L'acide pélargonique a été éthérifié au moyen de 2 molécules d'alcool éthylique et d'un poids d'acide sulfurique égal au poids de l'eau à éliminer lors de l'éthérification. Après six heures de chauffage au bain-marie, le produit est versé sur de la glace, puis l'éther, après avoir été agité avec une solution de bicarbonate de potassium, est desséché en le chauffant, sous pression réduite, jusqu'à commencement de distillation.

La transformation du pélargonate d'éthyle en alcool correspondant a été effectuée au moyen de sodium et d'alcool, suivant la méthode de MM. Bouveault et Blanc (1). Un mélange de 100 gr. d'éther pélargonique et de 400 gr. d'alcool absolu est versé assez rapidement sur 70 gr. de sodium en petits fragments. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète du sodium; l'éther non réduit est saponifié par environ 100 cc. d'eau. Il nous a été impossible de séparer l'alcool formé dans la réaction du pélargonate de sodium au moyen d'éther; il se produit, en effet, une émulsion stable. Nous avons alors eu recours à l'entraînement de l'alcool par la vapeur d'eau; mais, étant donné le poids moléculaire déjà élevé du nonanol, il nous a fallu employer de la vapeur d'eau surchauffée, sous une pression de 1 kgr. à 1^{sr},5. Après entraînement par la vapeur d'eau de l'alcool formé, le pélargonate de sodium resté dans le ballon est décomposé par l'acide chlorhydrique. L'acide mis en liberté est éthérifié à nouveau, puis réduit, comme précédemment, par le sodium et l'alcool.

Les différentes portions de nonanol sont réunies, puis distillées sous pression réduite. Cette distillation donne une portion 118-122° sous 25 mm. constituée par de l'alcool: il n'y a pas de fraction inférieure, mais simplement un léger résidu. Dans ces conditions, 1000 gr. d'acide pélargonique ont donné 566 gr. de nonanol pur.

La transformation de l'alcool en bromure correspondant a été effectuée au moyen de tribromure de phosphore: 168 gr. de tribromure de phosphore (1 molécule + 15 0/0 d'excès) sont versés goutte à goutte dans 230 gr. (3 molécules) de nonanol: agiter énergiquement, puis laisser refroidir. Le mélange étant versé sur de la glace, décantier la couche huileuse surnageante, puis distiller sous pression réduite: 230 gr. d'alcool donnent 298 gr. de bromure bouillant à 114-117° sous 26 mm.

Ce mode opératoire est préférable à celui qui consiste à verser

(1) L. BOUVEAULT et G. BLANC, *C. R.*, t. 136, p. 1676; 1903, et *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 787; 1903.

l'alcool dans le tribromure de phosphore. Enfin, nous avons également préparé l'iodure correspondant, mais le rendement en produit final a été, dans ce cas, inférieur à celui obtenu en condensant le bromure avec le cyanure de potassium.

Nous avons ensuite préparé le nitrile caprique, par action du cyanure de potassium sur le bromure obtenu précédemment : 293 gr. de celui-ci et 350 gr. d'alcool à 95° sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; on y verse ensuite 105 gr. de cyanure de potassium pulvérisé. Le tout est chauffé au bain-marie pendant 3 heures; le liquide étant parfaitement limpide et homogène, on y verse peu à peu de l'eau jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant. L'alcool éthylique est éliminé par chauffage au bain-marie et à pression atmosphérique. Le nitrile surnage sous forme d'un liquide huileux; celui-ci, par distillation, donne une première fraction : 116-125° sous 26 mm., formée de bromure inaltéré, puis une deuxième : 125-132° sous 26 mm., qui est constituée par du nitrile pur.

Nous avons enfin hydraté ce nitrile au moyen de potasse en solution alcoolique. On mélange 451 gr. de nitrile et 350 gr. de potasse en solution dans 700 gr. d'alcool à 80°; le tout est chauffé au bain-marie pendant au moins 24 heures et jusqu'à ce que le liquide en ébullition ne dégage plus de vapeurs ammoniacales. L'alcool est éliminé par chauffage au bain-marie et sous pression réduite; on y ajoute de l'eau, puis on extrait à l'éther le nitrile inaltéré, et la solution alcaline est acidifiée par un léger excès d'acide chlorhydrique. L'acide caprique surnage; il est distillé sous pression réduite : nous avons recueilli une portion bouillant à 170° sous 25 mm. Un titrage acidimétrique a permis de constater la pureté du produit obtenu :

Subst., 1^{er}, 8297; NaOH N/2, 21^{cc},5 — trouvé : M, 170 — calculé pour C¹⁰H²⁰O² : 172.

Par cette méthode, 1,000 gr. d'acide pélagonique nous ont donné 418 gr. d'acide caprique.

II. — Préparation de l'acide α -oxycaprique.

Nous avons préparé l'acide α -oxycaprique par la méthode habituelle, au moyen de 118 gr. de trichlorure de phosphore et 200 cc. de brome pour 418 gr. d'acide caprique. La bromuration, poussée à fond, donne un acide α -bromé qui est liquide à température ordinaire, mais qui se solidifie facilement sous forme de masse cristalline, par refroidissement à -80° dans un mélange d'anhydrique carbonique en neige et d'acétone.

Cet acide bromé a été transformé en acide-alcool au moyen de 332 gr. de potasse en dissolution dans 3 litres d'eau; après 2 heures 1/2 d'ébullition, on fait une nouvelle addition de 168 gr. de potasse en dissolution dans son poids d'eau; enfin, on complète la réaction par une nouvelle ébullition d'une durée égale à la première. L'acide α -oxycaprique est purifié par une série de cristallisations, la première dans l'éther de pétrole rectifié (portion 60-80°), les suivantes dans le chloroforme; les résidus de cristallisation sont traités à nouveau par la potasse, puis purifiés par de nouvelles cristallisations; 418 gr. d'acide caprique donnent 335 gr. d'acide α -oxycaprique parfaitement pur.

III. — Dérivés des acides α -bromo et α -oxycaprique.

Acide α -bromocaprique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^7\text{-CH-CO}_2\text{H}$
 Br — Cet acide,

dont nous avons indiqué précédemment la méthode de préparation, n'a pas été décrit jusqu'ici. C'est un produit incolore, liquide, à température ordinaire, et fondant vers $+4^\circ$; il est soluble dans l'éther et cristallise de cette dissolution par refroidissement à -80° .

Analyse. — Subst., 0^{gr},5917; AgBr, 0^{gr},4469 — trouvé: Br 0/0, 32.14 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{O}_2\text{Br}$ ($= 251$): 31.83.

α -bromocaprâte d'éthyle $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^7\text{-CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$
 Br — Cet éther

a été obtenu en étherifiant, par de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique, l'acide α -bromé (16 gr. d'acide bromé, 32 gr. d'alcool absolu et 5 gr. d'acide sulfurique concentré). C'est un liquide incolore, bouillant à 163-164° sous 21 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},7425; AgBr, 0^{gr},5051 — trouvé: Br 0/0, 28.95 — calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{23}\text{O}_2\text{Br}$ ($= 279$): 28.64.

Acide α -oxycaprique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^7\text{-CH-CO}_2\text{H}$
 OH — Cet acide-alcool,

dont on n'a pas encore fait mention, a été purifié par une série de cristallisations dans le chloroforme; il cristallise également bien dans l'éther de pétrole; son point de fusion est $70^\circ,5$.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1762; CO_2 , 0^{gr},4114; H_2O , 0^{gr},1674 — trouvé: C 0/0, 63.68; H, 10.63 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}_3$ ($= 188$): 63.79, 10.71.

α-oxycaprate de méthyle $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH-CO}^{\text{O}}\text{-CH}_3$: — L'éther
 OH

méthylque de l'acide *α-oxycaprique* a été préparé en éthérifiant, au moyen d'acide chlorhydrique gazeux, un mélange de 4 gr. d'acide caprique et 8 gr. d'alcool méthylque absolu. Ce produit est solide à température ordinaire; nous l'avons purifié par cristallisations dans l'éther de pétrole (20-40°), en refroidissant cette solution dans le chlorure de méthyle; on obtient ainsi des cristaux lamellaires fondant à 30°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1959; CO², 0^{gr},4664; H²O, 0^{gr},1908 — trouvé : C 0/0, 64.93; H, 10.90 — calculé pour C¹¹H²²O³ (= 202) : 65.28, 10.96.

Anilide α-oxycaprique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH-CO-NH-C}^6\text{H}_5$. — Cet
 OH

anilide, obtenu par action directe de l'aniline sur l'oxy-acide, est peu soluble dans l'éther; il a été purifié par cristallisations dans l'acétate d'éthyle, puis dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole; il fond à 79°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1670; N, 8^{cc},2 (20°, 738^{mm},7) — trouvé : N 0/0, 5.42 — calculé pour C¹⁶H²⁵O²N (= 263) : 5.33.

Paratoluide α-oxycaprique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH-CO-NH-C}^6\text{H}_4\text{-CH}_3$.
 OH

— Nous avons préparé ce dérivé comme l'anilide précédent, mais au moyen de paratoluidine. Il est, lui aussi, peu soluble dans l'éther. Après cristallisation dans l'acétate d'éthyle, il fond à 100°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2927; N, 13^{cc},8 (21°, 738^{mm},1) — trouvé : N 0/0, 5.18 — calculé pour C¹⁷H²⁷O²N (= 277) : 5.06.

Acide α-acétoxyaprique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH-CO}^{\text{O}}\text{-CO-CH}_3$. — Cet acé-
 O-CO-CH_3

toxyacide a été préparé par action de 1^{gr},8 de chlorure d'acétyle sur 4 gr d'acide *α-oxycaprique*. Le produit obtenu est huileux et ne cristallise qu'après plusieurs mois. Il est très soluble dans l'éther de pétrole et cristallise dans ce dissolvant par refroidissement au moyen de chlorure de méthyle. Les cristaux ainsi obtenus fondent à 40°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2199; CO², 0^{gr},4998; H²O, 0^{gr},1905 — trouvé : C 0/0, 62.00; H, 9.69 — calculé pour C¹³H²²O⁴ (= 230) : 62.55, 9.62.

IV. — *Décomposition de l'acide α -oxycaprique.*

Nous avons soumis à la décomposition l'acide α -oxycaprique dans les mêmes conditions que l'acide α -oxyheptylique, et en conduisant la distillation assez rapidement. 85 gr. d'acide oxycaprique donnent 7 cc. d'eau et 46 gr. de nonanal pur, bouillant à 90-91° sous 20 mm., soit un rendement en aldéhyde de 71 0/0.

Les gaz dégagés pendant cette décomposition étaient formés d'oxyde de carbone exempt d'anhydride carbonique; il ne se forme donc pas, dans le cas qui nous occupe, de carbure éthylénique. Les résidus de distillation du nonanal ont été repris par le bicarbonate de potassium, puis traités par l'acide sulfurique suivant la méthode de Fittig. Nous avons isolé à côté d'un peu de polymère aldéhydique une très faible quantité d'acide inaltéré, qui est probablement constitué par un acide éthylénique α - β .

V. — *Dérivés du nonanal.*

Le nonanal normal a été préparé en petite quantité par la maison Schimmel (brevet n° 126736, 19.7.1900), qui a également préparé l'acide naphtocinchoninique correspondant (1).

Cette aldéhyde a été obtenue par M. Bouveault, qui n'en a préparé aucun dérivé (2).

Nonanal normal $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CHO}$. — Le nonanal normal est un liquide incolore, très mobile, possédant une odeur assez pénétrante, douce cependant et non désagréable. Son point d'ébullition est de 93°,5 sous 23 mm. Il se polymérise facilement sous l'action de l'acide sulfurique en donnant un composé liquide à température ordinaire.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1827; CO_2 , 0^{gr},5096; H_2O , 0^{gr},2045 — trouvé : C 0/0, 76.07; H, 12.54 — calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ ($=142$) : 75.95, 12.67.

Nonanal-semicarbazone $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH=N-NH-CO-NH}_2$. — Cette semi-carbazone, obtenue par action du chlorhydrate de semicarbazide sur l'aldéhyde, en présence d'acétate de sodium, a été purifiée par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole; elle se présente sous forme de petits cristaux fondant à 100°.

(1) C. B., 1901, t. 2, p. 1375.

(2) Bull. Soc. Chim., t. 31, p. 1326; 1904.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1198; N, 22^{cc}, 6 (17°, 734^{mm}, 3) — trouvé : N 0/0, 21.03 — calculé C¹⁰H²¹ON³ (= 199) : 21.13.

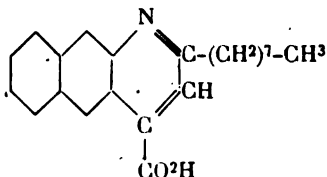
Nonanal-oxime CH³-(CH²)⁷-CH = N-OH. — Nous avons préparé cette oxime par la méthode décrite à propos de l'hexanal-oxime. Après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, elle fond à 64°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2069; N, 17^{cc}, 0 (19°, 732^{mm}, 9) — trouvé : N 0/0, 9.06 — calculé pour C⁹H¹⁹ON (= 157) : 8.93.

Nonanal-azine CH³-(CH²)⁷-CH = N-N = CH-(CH²)⁷-CH³. — Cette azine, obtenue au moyen d'hydrate d'hydrazine réagissant directement sur le nonanal, est liquide à température ordinaire; soluble dans l'éther de pétrole, elle cristallise de sa solution par refroidissement dans le chlorure de méthyle. Les cristaux essorés fondent en revenant à la température ordinaire.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2062; N, 18^{cc}, 1 (17°, 745^{mm}, 6) — trouvé : N 0/0, 9.94 — calculé pour C¹⁸H³⁶N² (= 280) : 10.62.

Acide α-n-octylnaphtocinchoninique



Cet acide naphtocinchoninique a été préparé par la méthode habituelle. Pour le purifier, nous l'avons dissous dans l'acide formique, puis précipité de cette solution au moyen d'alcool méthylique. Il fond en se décomposant à 238-240°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 3943; N, 14^{cc}, 6 (18°, 734^{mm}, 3) — trouvé : N 0/0, 4.10 — calculé pour C²³H²⁵O²N (= 335) : 4.18.

Nonanal-diéthylacétal CH³-(CH²)⁷-CH < $\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — Nous avons préparé cet acétal en faisant agir 0^{gr}, 2 d'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange de 8 gr. de nonanal et de 11 gr d'alcool éthylique.

C'est un liquide incolore, bouillant à 130° sous 20 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1492; CO², 0^{gr}, 3944; H²O, 0^{gr}, 1748 — trouvé : C 0/0, 72.09; H, 13.10 — calculé pour C¹³H²⁸O² (= 216) : 72.15, 13.05.

Acide α -oxy-undécylique et décanal

I. — Préparation de l'acide undécylique.

Krafft a obtenu l'acide undécylique normal en faisant agir (1) de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge sur l'acide undécylénique, mais cette méthode est peu pratique lorsqu'on a besoin d'assez grandes quantités de produit.

Nous avons préparé l'acide undécylique en partant également de l'acide undécylénique. Celui-ci, mis en présence d'acide bromhydrique ou iodhydrique, fixe à la manière habituelle une molécule d'hydracide sur la liaison éthylénique ; le dérivé halogéné obtenu, réduit par l'hydrogène naissant, donne l'acide undécylique. Nous avons employé successivement, pour cette opération, les acides bromhydrique ou iodhydrique ; il nous a semblé que ce dernier donnait les meilleurs résultats comme rendement.

Une molécule d'acide undécylénique maintenue en fusion (P.F. : 24°5) est versée par petites portions dans trois molécules d'acide iodhydrique en solution aqueuse très concentrée ; agiter vivement et refroidir dans l'eau glacée pour éviter une trop forte élévation de température. Abandonner ensuite le mélange en l'agitant de temps en temps ; la fixation de l'hydracide est totale au bout de huit à dix jours. A ce moment, si l'acide iodé a cristallisé, l'essorer, sinon décanner la couche huileuse.

La réduction s'effectue en employant trois fois la quantité théorique de zinc en tournure ; verser au fur et à mesure des besoins de petites quantités d'acide chlorhydrique, de manière à maintenir une légère effervescence. Enfin, il est nécessaire d'ajouter une certaine quantité d'alcool à 95° pour dissoudre l'acide iodé. Si, au bout d'un certain temps, on remarquait la présence d'une couche huileuse, il faudrait la dissoudre dans la quantité suffisante d'alcool.

La présence simultanée d'acide chlorhydrique et d'alcool a, pour résultat, de donner, à la fin de la réduction, une quantité plus ou moins grande d'undécylate d'éthyle ; dans le but d'éviter cette formation d'éther, nous avons cherché à remplacer l'alcool par l'acide acétique, celui-ci servant à la fois à la préparation de l'hydrogène et comme dissolvant ; mais le peu de solubilité dans cet acide des différents produits de la réaction, ne nous a pas permis de l'employer. La réduction terminée, l'alcool est éliminé par distillation

(1) KRAFFT, *D. ch. G.*, t. 11, p. 2219 ; 1878.

au bain-marie sous pression réduite et à l'aide d'un appareil à colonne, pour éviter tout entraînement de produit ; le résidu formé d'un mélange à peu près équimoléculaire d'acide undécylique et de son éther éthylique est saponifié par de la potasse en solution aqueuse. L'acide ainsi obtenu tient en dissolution une certaine quantité d'iodure de zinc que l'on élimine par lavage à l'eau. L'acide undécylique peut encore renfermer une proportion assez faible d'acide undécylénique ; dans le but de séparer ce composé éthylénique de l'acide saturé correspondant, nous avons chauffé le mélange au bain-marie pendant une heure avec cinq fois son poids d'acide sulfurique à 50 0/0. Dans ces conditions, l'acide éthylénique se lactonise ; il est alors facile de séparer l'acide undécylique en le transformant en sel alcalin.

Nous avons obtenu, par cette méthode, l'acide undécylique avec un rendement de 96 0/0.

II. — Dérivés de l'acide undécylique.

L'acide undécylique, servant à la préparation de ces dérivés, a été purifié par distillation sous pression réduite (Eb. 168° — 11 mm).

Anilide undécylique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-CO-NH C}_6\text{H}_5$. — Une molécule d'acide est chauffée à l'ébullition avec deux molécules d'aniline ; la masse cristallise par refroidissement ; la reprendre à l'éther, laver à l'acide chlorhydrique, puis au bicarbonate de potassium.

Le produit est purifié par cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle absolu et d'éther de pétrole ; point de fusion 68°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 2604 ; 13^{cc}, 0 N (18°, 730^{mm}, 1) — trouvé : N 0/0, 5.49 — calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ON}$ (= 261) ; N 0/0, 5.37.

Paratoluide undécylique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$. — Ce composé a été préparé dans les mêmes conditions que l'anilide, mais en partant de paratoluidine.

Après deux cristallisations successives dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole, le produit fond à 75°.

Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1688 ; 8^{cc}, 2 N (18°, 729^{mm}, 8) — trouvé : N 0/0, 5.35 — calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{ON}$ (= 275) ; N 0/0, 5.10.

III. — Préparation de l'acide α -oxy-undécylique.

Nous avons préparé cet acide-alcool par la méthode qui nous a servi pour la préparation des acides α oxyheptylique et oxycaprique. 325 gr. d'acide undécylique sont transformés en chlorure d'acide par 79 gr. de trichlorure de phosphore ; la bromuration a

été effectuée au moyen de 112 cc. de brome au lieu de la quantité théorique qui est de 89 cc. Enfin, la transformation en oxy-acide, au moyen de la potasse, s'est faite comme à l'ordinaire.

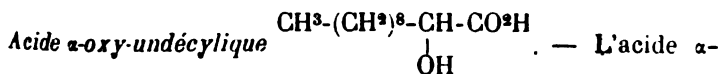
Nous ferons remarquer que, malgré le poids moléculaire déjà élevé de l'acide undécylique, celui-ci se transforme aisément en chlorure au moyen du trichlorure de phosphore.

L'acide α oxy-undécylique brut se présente sous forme d'une masse cristalline brune assez foncée, qui renferme encore de notables quantités de dérivé bromé. La purification de l'acide α -oxy-undécylique a été effectuée au moyen de cristallisations de l'acide-alcool lui-même et de distillations de son éther éthylique.

L'oxy-acide brut est d'abord chauffé au bain-marie sous pression réduite, un temps suffisamment long pour éliminer l'eau qu'il retient assez énergiquement. Une première cristallisation, au moyen de chloroforme comme dissolvant, donne un acide-alcool déjà peu coloré, mais renfermant encore des traces très notables de dérivé bromé; après évaporation du chloroforme-mère, on obtient un résidu qui est considéré comme acide α bromé et traité à nouveau par la potasse. Quant au produit cristallisé, il est éthérifié par l'acide chlorhydrique gazeux et l'alcool absolu en employant trois molécules d'alcool pour une d'oxy-acide et en saturant le mélange à 0° par de l'acide chlorhydrique. L'éther obtenu est distillé sous pression réduite: une première portion 145-150° sous 11 mm. est formée d' α -oxy-undécylate d'éthyle pur; celui-ci, saponifié par la potasse, régénère l'acide-alcool; une portion supérieure 150-180°, qui renferme de fortes quantités de brome est saponifiée, traitée par la potasse, puis éthérifiée à nouveau, ce qui donne encore un peu d'éther alcool; celui-ci est saponifié, l'acide obtenu réuni à celui provenant de la première distillation.

Après avoir ainsi réuni différentes portions d'acide alcool presque pur, on fait subir à celui-ci de nouvelles cristallisations dans le chloroforme (une ou deux suffisent généralement) jusqu'à ce que le produit ne renferme plus trace d'halogène.

IV. — Dérivés de l'acide α -oxy-undécylique.



oxy-undécylique n'a pas été décrit jusqu'ici; c'est un produit solide, possédant un toucher savonneux comme tous les acides-alcools à poids moléculaire élevé. Il est presque insoluble dans l'eau froide, très soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther. L'éther

de pétrole et le chloroforme le dissolvent à chaud et laissent cristalliser, par refroidissement, sous forme de petites aiguilles brillantes fondant à 69°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1899; 0^{gr},4546 CO²; 0^{gr},1827 H²O — trouvé : C 0/0, 65.29; H, 10.76 — calculé pour C¹¹H²²O³(=202); N 0/0, 65.27; H, 10.96.

α-oxy-undécylate d'éthyle
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^8-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CO}^2\cdot\text{C}^2\text{H}_5$$
 . — Cet é-

ther a été préparé à l'état de pureté en éthérifiant par l'acide chlorhydrique et l'alcool l'acide α-oxy-undécylique purifié par cristallisations dans le chloroforme. L'α-oxy-undécylate d'éthyle est solide; il cristallise très facilement dans le chloroforme et fond à 33°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2252; 0^{gr},5596 CO²; 0^{gr},2265 H²O — trouvé : C 0/0, 67.77; H, 11.25 — calculé pour C¹³H²⁶O³(=230); N 0/0, 67.76; H, 11.38.

Anilide α-oxy-undécylique
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^8-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}_5$$
 . — Cet

anilide a été préparé par action de l'aniline sur l'acide-alcool à l'ébullition. Le produit, lavé à l'acide chlorhydrique, puis au bicarbonate de potassium, est purifié par deux cristallisations successives dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole. Point de fusion 80°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2302; 10^{cc},4 N (19°, 740^{mm},5) — trouvé : N 0/0, 5.03 — Calculé pour C¹⁷H²⁷O²N(=277); 5.06.

Paratoluide α-oxy-undécylique
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^8-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}^6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$$
 .

Préparé comme l'anilide précédent, mais au moyen de paratoluidine. Purifié au moyen de deux cristallisations dans l'acétate d'éthyle; fond à 92°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2591; 12^{cc},0 N (21°, 733^{mm},6) — trouvé : N 0/0, 5.05 — calculé pour C¹⁸H²⁹O²N(=291); N 0/0, 4.82.

V. — Décomposition de l'acide α-oxy-undécylique.

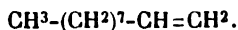
Après nous être assuré que cet acide était parfaitement pur et complètement exempt d'halogène, nous l'avons soumis à la distillation en opérant toujours sur des quantités ne dépassant pas 100 gr. Le chauffage au début provoque d'abord l'élimination de l'eau et la formation du lactide, la température du liquide ne dépassant pas 200° pendant cette première phase de la réaction.

Le dégagement d'oxyde de carbone commence ensuite, en même temps que l'aldéhyde distille ; pendant cette seconde phase, la température du liquide est maintenue au voisinage de 280° ; tout à la fin de la réaction, elle dépasse même 300°. Dans le cas de l'acide oxy-undécylique, nous avons, comme d'habitude, conduit la décomposition assez rapidement dans sa seconde phase, afin de provoquer la distillation de l'aldéhyde immédiatement après sa formation.

Le produit provenant de la distillation est additionné de son volume d'éther, puis distillé sous pression réduite après avoir été séparé de l'eau par décantation, puis séché sommairement sur du sulfate de sodium anhydre.

Le décanal normal obtenu dans cette décomposition bout à 92° sous 10 mm. ; 41 gr. d'acide α -oxy-undécylique donnent 16^{gr},5 de décanal, soit un rendement de 52 0/0.

Produits secondaires formés dans la décomposition de l'acide α -oxy-undécylique. — La rectification sous pression réduite du produit brut provenant de cette décomposition, nous a donné une première fraction, extrêmement faible du reste, bouillant à 60-61° sous 12 mm., et constituée par un liquide neutre, incolore et assez mobile ; ce corps est un carbure éthylénique, provenant de l'élimination d'eau et d'anhydride carbonique aux dépens de l'oxy-acide. Son point d'ébullition concorde avec celui de l'octyléthylène (172°) :



Ce carbure a déjà été décrit (1).

Les résidus de distillation sont constitués par un liquide visqueux et jaunâtre, fortement acide et cristallisant partiellement. Un traitement par le bicarbonate de potassium permet de séparer une faible quantité de décanal et de polymère aldéhydique d'un produit acide cristallisé, qui n'est autre que l'acide-alcool primitif.

VI. — Dérivés du décanal.

Le décanal a été mentionné par Schimmel, qui a obtenu également l'acide naphthocinchoninique correspondant (brevet n° 126736, 19.7.1900) (2) ; cette aldéhyde a été également préparée par M. Bouveault (3), ainsi que sa semi-carbazone.

(1) GROSJEAN, *D. ch. G.* t. 25, p. 478 ; 1892.

(2) *C. B.*, 1901, t. 2, p. 1375.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 31, 1326 : 1904

Krafft (1) a obtenu de petites quantités de décanal en calcinant un mélange de formiate et de caprate de baryum. Cette aldéhyde, qui possède une odeur douce et agréable, assez analogue à celle du nonanal, bout à 92° sous 10 mm. Elle se polymérise très facilement sous l'action des halogènes ou des hydracides en donnant un composé solide, fondant à 43° , et assez soluble dans l'éther de pétrole.

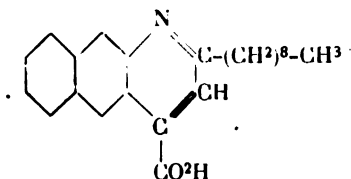
Décanal-oxime $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^8\text{-CH=N-OH}$. — Cette oxime a été préparée, dans les conditions habituelles, par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'aldéhyde. Elle cristallise par refroidissement de la solution hydroalcoolique, au sein de laquelle elle s'était formée; ce sont de larges cristaux lamellaires fondant à 69° . Nous les avons purifiés par cristallisation dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau.

Analyse. — Subst., 0^{gr},3441; N, 24^{cc},6 (18° , 742^{mm},1) — trouvé: N 0/0, 8.02 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{ON}$ (= 171) : 8.20.

Décanal-azine $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^8\text{-CH=N-N=CH-(CH}^2\text{)}^8\text{-CH}^3$. — 5 gr. de décanal sont mis en présence de 1^{gr},6 d'une solution d'hydrate d'hydrazine à 50 0/0 et étendue de 25 cc. d'eau. Au bout de peu de temps, l'aldazine cristallise; ces cristaux sont essorés et purifiés par cristallisation dans le benzène. Point de fusion, 34° .

Analyse. — Subst., 0^{gr},3107; N, 26^{cc},7 (20° , 729^{mm},7) — trouvé: N 0/0, 9.38 — calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{40}\text{N}^2$ (= 308) : 9.10.

Acide α -n-nonylnaphtocinchoninique



Cet acide a été préparé par la méthode déjà décrite et en employant les quantités suivantes : décanal, 5 gr.; acide pyruvique, 2^{gr},9; β -naphtylamine, 4^{gr},6.

Après chauffage au bain-marie pendant 6 heures, laisser le produit cristalliser par refroidissement, l'essorer et le laver à l'alcool. Nous l'avons ensuite purifié par dissolution dans l'acide formique, puis précipitation au moyen d'alcool méthylique (P. F. 239-242°).

(1) *D. ch. G.*, t. 16, p. 1717; 1883.

Analyse. — Subst. 0^{gr},3296 ; N, 13^{cc},2 (18°, 730^{mm},7) — trouvé : N 0/0, 4.42 — calculé pour C²³H²⁷O²N (= 349) : 4.02.

Décanal diéthylacétal CH³-(CH²)⁸-CH< $\begin{smallmatrix} \text{O}-\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{O}-\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — Dans un mélange de 10 gr. d'aldéhyde et 13 gr. d'alcool absolu, dissoudre 0^{gr},2 d'acide chlorhydrique gazeux; abandonner le tout, pendant 12 heures, à température ordinaire. Cet acétal est liquide et bout à 133°,5 sous 14 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1673; CO², 0^{gr},4467; H²O, 0^{gr},1955 — trouvé : C 0/0, 72.82; H, 13.07 — calculé pour C¹⁴H³⁰O² (= 230) : 72.98, 13.13.

Acide α -oxy- β -éthyl-nonylique et α -éthyl-octanal.

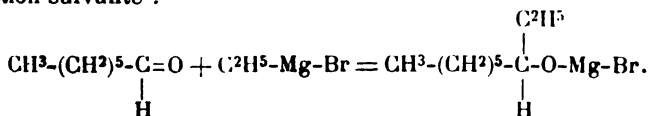
Nous avons vu, dans les chapitres précédents, que le rendement en aldéhyde était sensiblement indépendant du poids moléculaire de l'acide-alcool d'où on était parti. Nous n'avions cependant considéré jusqu'ici que des chaînes normales; il restait à voir si, avec des chaînes ramifiées, le rendement en composé aldéhydique ou même le mécanisme de la réaction seraient changés.

Dans ce but, nous avons préparé synthétiquement l'acide β -éthyl-nonylique, qui, après transformation en oxy-acide et décomposition par la chaleur de celui-ci a donné une aldéhyde portant une ramification sur le carbone α .

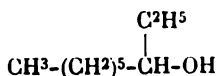
I. — Synthèse de l'acide β -éthyl-nonylique.

La synthèse de cet acide a été effectuée en condensant l'iodure du nonanol-3 avec le malonate d'éthyle sodé. L'éther obtenu est saponifié, puis l'acide bibasique est décomposé au bain d'huile à 180°, ce qui donne l'acide β -éthyl-nonylique.

Le nonanol-3 a lui-même été préparé par condensation de l'heptanal avec l'éthéro-bromure de magnésium éthylique, suivant la réaction suivante :



Ce produit de condensation, après décomposition par l'eau, donne le nonanol-3 :



On prépare d'abord l'organo-magnésien en versant peu à peu 59 gr. de bromure d'éthyle dans 150 gr. d'éther absolu et 13 gr. de magnésium ; la réaction est amorcée, si c'est nécessaire, avec 2 ou 3 décigr. d'iode. On ajoute ensuite, goutte à goutte et en évitant tout échauffement, 50 gr. d'heptanal. Le produit de condensation, après décomposition par l'eau, puis traitement à l'acide sulfurique à 20 0/0, est distillé sous pression réduite : on recueille d'abord une très faible portion 84-99°,5 sous 24 mm., puis l'alcool bouillant à 99°,5-101°,5.

Une opération portant sur les quantités précédemment indiquées donne 38 gr. de nonanol.

Nous avons essayé primitivement d'effectuer cette condensation en employant de l'iodure d'éthyle en place de bromure ; mais, pendant la condensation, une partie de l'heptanal était hydrogéné et transformé en heptanol ; celui-ci, se séparant assez difficilement par distillation du nonanol-3, nous avons retrouvé, après condensation avec le malonate d'éthyle, une certaine quantité d'acide pélargonique.

L'iodure correspondant au nonanol-3 a été obtenu en versant peu à peu 165 gr. d'iode dans un mélange de 180 gr. de nonanol et 22 gr. de phosphore rouge ; la réaction est continuée par un chauffage d'une heure au bain-marie. Le tout est versé sur de la glace, puis le phosphore restant essoré ; l'iodure obtenu est lavé avec une solution de bicarbonate, puis d'hyposulfite de sodium et enfin à l'eau ; la distillation sous pression réduite permet d'isoler l'iodure pur bouillant à 126° sous 29 mm.

Analyse. — Subst., 0,6021 ; AgI, 0,5374 — trouvé : I 0/0, 50.02 — calculé pour $C^9H^{19}I$ (= 254) : 49.96.

Nous avons ensuite condensé cet iodure avec le malonate d'éthyle sodé en opérant de la manière suivante : 19 gr. de sodium sont dissous dans 380 gr. d'alcool absolu, l'alcoolate ainsi formé est versé peu à peu dans le mélange suivant, chauffé au bain-marie bouillant : iodure, 221 gr. ; malonate d'éthyle, 140 gr., et alcool absolu, 190 gr. Le chauffage est continué pendant 2 heures ; l'alcool éthylique est éliminé par distillation au bain-marie sous pression réduite, puis le résidu repris par un peu d'eau. Nous avons saponifié l'éther bibasique qui surnage au moyen de potasse en solution aqueuse, saponification qui s'effectue avec beaucoup de facilité.

L'acide brut, placé dans un ballon muni d'une simple tubulure, est chauffé au bain d'huile à une température voisine de 180° ; il s'élimine une molécule d'anhydride carbonique. Lorsque tout

dégagement gazeux a cessé, l'acide monobasique formé est distillé sous pression réduite ; il bout à 168-170° sous pression réduite.

Cet acide β -éthylonylique n'a pas été mentionné jusqu'ici ; il est liquide et bout à 170° sous 28 mm.

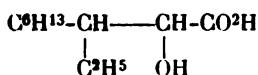
Analyse. — Subst., 0^{gr},1856 ; CO², 0^{gr},4819 ; H²O, 0^{gr},1976 — trouvé : C 0/0, 70.82 ; H, 11.91 — calculé pour C¹⁴H²²O² (=186) : 70.89, 11.90.

II. — Préparation et décomposition de l'acide α -oxy- β -éthylonylique.

Cet acide-alcool a été préparé par la méthode habituelle, au moyen de 33 gr. de trichlorure de phosphore et de 55 cc. de brome pour 132 gr. d'acide β -éthylonylique ; la transformation du dérivé bromé en oxy-acide a demandé une quantité totale de potasse égale à 150 gr.

L'acide α -oxy- β -éthylonylique ainsi obtenu est liquide et ne cristallise pas même par refroidissement à -80° . Pour le purifier, nous l'avons éthérifié par l'alcool éthylique (2 molécules) et l'acide chlorhydrique gazeux. Le fractionnement de cet éther a donné les portions suivantes : 145-148° sous 15 mm. (très faible) ; 148-150° qui est formée d' α -oxy- β -éthylonylate d'éthyle pur, et enfin, une portion supérieure également très faible, 150-155°.

La portion 148-150° est saponifiée par la potasse en solution hydro-alcoolique ; l'oxy-acide régénéré cristallise lentement par refroidissement ; il reste solide en reprenant la température ordinaire. Nous avons essayé de le faire cristalliser par refroidissement dans le chlorure de méthyle, et en employant comme dissolvant : le chloroforme, le bromure d'éthyle, le chlorure de méthylène, mais sans succès. L'éther de pétrole seul nous a permis d'effectuer cette cristallisation ; 132 gr. d'acide β -éthylonylique nous ont donné 77 gr. d'acide-alcool pur. L'acide α -oxy- β -éthylonylique est un produit solide, à toucher savonneux, fondant à 47° et répondant à la formule de constitution suivante :

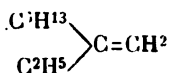


Analyse. — Subst., 0^{gr},1914 ; CO², 0^{gr},4562 ; H²O, 0^{gr},1869 — trouvé : C 0/0, 65.01 ; H, 10.92 — calculé pour C¹⁴H²²O³ (=202) : 65.27, 10.96.

La décomposition de cet acide-alcool s'est produite, comme

toutes les précédentes, du reste, en deux phases très distinctes : 73 gr. d'acide-alcool donnent 6 cc. d'eau et 14 gr. d'aldéhyde ; mais, dans ce cas, la formation de carbure éthylénique semble être plus considérable ; nous en avons, en effet, obtenu 16 gr. dans l'opération précédente. La distillation fractionnée nous a permis de séparer très facilement ce carbure (60° sous 15 mm.) de l'aldéhyde (92° sous 16 mm.).

Nous avons cherché à déterminer la formule de constitution de ce carbure en l'oxydant au moyen de permanganate de potasse ; mais les produits provenant de cette oxydation étaient en quantité tellement faible que nous avons dû renoncer à les identifier. Ce carbure répond à la formule brute $C^{10}H^{20}$; sa constitution est probablement la suivante :



Analyse. — Subst., 0^{gr},1734 ; CO², 0^{gr},5448 ; H²O, 0^{gr},2220 — trouvé : C 0/0, 85.69 ; H, 14.42 — calculé pour $C^{10}H^{20}$ (= 140) : 85.71, 14.39.

Les résidus de distillation de l' α -éthylactanal sont constitués par un liquide jaunâtre et acide, paraissant inattaquable par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; ce produit, qui se forme en quantité plus faible que dans le cas des oxy-acides à chaîne normale, est probablement constitué par un acide éthylénique α - β .

III. — Dérivés de l' α -éthylactanal.

α -éthylactanal $C^8H^{13}-CH-CHO$
 C^2H^5 . — Cette aldéhyde n'a pas encore

été préparée jusqu'ici. C'est un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur très pénétrante et bouillant à 92° sous 16 mm.

Analyse. — Subst., 0^{gr},0923 ; CO², 0^{gr},2591 ; H²O, 0^{gr},1070 — trouvé : C 0/0, 76.56 ; H, 12.97 — calculé pour $C^{10}H^{20}O$ (= 156) : 76.87, 12.91.

Ethylactanal semicarbazone $C^8H^{13}-CH-CH=N-NH-CO-NH^2$
 C^2H^5

— Nous avons préparé cette semicarbazone, au moyen de 1^{gr},5 d'aldéhyde, 1^{gr},3 de chlorhydrate de semicarbazide, augmenté de la quantité correspondante d'acétate de sodium. Le produit formé ne cristallise pas immédiatement ; l'huile obtenue est décantée,

d'une petite quantité de lactides, et surtout d'hémipolylactides, plus facilement décomposables par la chaleur que les lactides eux-mêmes.

A côté du composé aldéhydique, il s'est formé des carbures éthyléniques, des acides non saturés α - β et β - γ et des lactones, les acides éthyléniques pouvant se trouver sous forme instable ou même être constitués par un mélange de deux stéréoisomères stable et instable. Enfin, nous avons obtenu, tout au moins pour les termes supérieurs, des produits de polymérisation et de condensation de l'aldéhyde; ceci s'explique aisément par suite de l'action de la température élevée que subit, au moment même de sa formation, ce produit particulièrement altérable.

Pour que cette décomposition se produise, il est nécessaire que la fonction acide soit libre; par contre, quand c'est la fonction alcool qui est éthérifiée, la production d'aldéhyde a lieu avec un rendement meilleur que dans le cas de l'oxy-acide lui-même; nous voyons donc que la formation intermédiaire d'hémipolylactide n'est pas nécessaire à l'obtention du composé aldéhydique.

Les aldéhydes, comme nous avons pu le constater, s'obtiennent avec des rendements sensiblement indépendants du poids moléculaire de l'oxy-acide soumis à la décomposition. Comme d'une part, ce rendement est satisfaisant et que, d'autre part, l'aldéhyde formée se sépare avec la plus grande facilité des produits secondaires de la réaction, nous avons là une méthode de préparation qui pourra être employée avantageusement, quand à l'aldéhyde en C^{n-1} que l'on désire obtenir, correspondra un acide gras en C^n , facile à se procurer. Ce procédé, pour obtenir les aldéhydes, est préférable à l'oxydation des alcools primaires, car cette oxydation s'effectue avec de mauvais rendements pour les alcools à poids moléculaire élevé, et, de plus, les acides gras sont une matière première plus courante que les alcools primaires correspondants.

L'action de la chaleur sur les acides-alcools- α à fonction alcool secondaire est intéressante, non seulement au point de vue de la préparation des aldéhydes, mais aussi en ce qu'elle constitue une méthode de dégradation méthodique des acides.

Etant donné un acide gras en C^n , on peut, comme nous l'avons vu, le transformer avec un bon rendement en acide-alcool- α qui, par action de la chaleur, fournit une aldéhyde en C^{n-1} ; celle-ci, par oxydation, donne un acide gras renfermant un atome de carbone de moins que l'acide primitif.

Cette méthode de dégradation des acides est certainement pré-

féralable à celles qui avaient été décrites jusqu'ici. On n'en connaît, du reste, qu'un petit nombre ; la seule que l'on puisse employer pratiquement est celle de Krafft (1), qui consiste à oxyder la cétone méthylée correspondant à l'acide primitif ; cette dernière méthode est d'une réalisation assez délicate et donne des rendements peu satisfaisants.

Enfin, nous avons soumis à la décomposition un acide alcool- α secondaire, à chaîne ramifiée : l'acide α -oxy- β -éthyl-nonylique ; cet oxy-acide nous a donné une aldéhyde ramifiée en α en proportion plus faible que dans le cas où la chaîne carbonée est normale, ainsi qu'un carbure éthylénique en quantité sensiblement égale à celle de l'aldéhyde obtenue. Il semble donc que l'existence d'une chaîne carbonée en position β favorise la formation de carbure éthylénique au détriment du rendement en aldéhyde.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 51. — Préparation de quelques dérivés de l'acide glycolique ; par M. Marcel SOMMELET.

Au cours des recherches exposées dans les mémoires suivants, j'ai utilisé un certain nombre de dérivés éthers-oxydes de l'acide glycolique : l'acide éthoxyacétique, son chlorure, son nitrile, son éther éthylique. Or, sauf pour ce dernier, les procédés de préparation connus ne se prêtaient pas à l'obtention de grandes quantités de matière ; aussi ai-je dû, pour l'acide et son chlorure, modifier les modes opératoires indiqués ; pour son nitrile, chercher une méthode de synthèse qui fût pratique.

Préparation de l'acide éthoxyacétique et de quelques-uns de ses dérivés.

La première synthèse de l'acide éthoxyacétique $C^2H^5O-CH^2-CO^2H$ est due à Heintz (2) : ce savant l'obtient sous forme de sel sodique, en faisant réagir l'acide monochloracétique sur l'éthylate de sodium en solution alcoolique ; le sel de sodium fut ensuite transformé en sel de cuivre ; puis celui-ci, décomposé en présence de l'eau, par l'hydrogène sulfuré, fournit une solution aqueuse d'acide éthoxyacétique qui fut soumise à la distillation. Heintz prépara, au moyen de cet acide, quelques sels, plusieurs éthers et l'a-

(1) KRAFFT, *D. ch. G.*, t. 12, p. 1671 ; 1879.

(2) *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, 1860, p. 314.

mide (1); un peu plus tard, L. Henry décrit le chlorure (2) et le nitrile correspondants (3) et, plus récemment, l'amide



fut reproduite par von Walther (4), par réaction de la monochloracétamide sur l'éthylate de sodium en solution alcoolique.

Le procédé de Heintz, pour la préparation de l'acide éthoxyacétique, est peu pratique, lorsqu'il s'agit d'en obtenir d'assez grandes quantités : dans ce cas, il est beaucoup plus avantageux de ne pas faire passer l'acide à l'état de sel de cuivre, mais de le purifier par distillation dans le vide, immédiatement après l'avoir libéré du sel de sodium obtenu tout d'abord.

Préparation de l'acide éthoxyacétique. — On dissout peu à peu 69 gr. de sodium dans 1000 gr. d'alcool absolu placé dans un ballon disposé à reflux, puis, sans laisser refroidir la liqueur, on ajoute, par portions de 20 cc. environ, une solution de 142 gr. d'acide monochloracétique dans son poids d'alcool absolu. A chaque addition, une réaction énergique a lieu, avec dépôt de chlorure de sodium. Il est avantageux de procéder assez vite, pour que l'ébullition du liquide ne soit pas interrompue : dans ces conditions, la transformation de l'acide chloracétique s'effectue rapidement et presque complètement, et quelques instants de chauffage ultérieur suffisent pour la parachever. Le ballon contient finalement une bouillie jaune brun qu'on débarrasse d'alcool, d'abord par distillation, puis, pour en chasser les dernières traces, par un courant de vapeur d'eau ; il reste une solution aqueuse de chlorure et d'éthoxyacétate de sodium, on l'acidule, en refroidissant, par 165 gr. d'acide chlorhydrique concentré, ce qui détermine un dépôt abondant de chlorure de sodium ; onessore à la trompe et lave à l'éther, jusqu'à décoloration complète, le dépôt restant sur l'entonnoir. Quant au liquide aqueux passé à l'essorage, on l'épuise à trois reprises avec une quantité totale de 800 cc. d'éther ; puis, après avoir réuni toutes les solutions éthérées, on les dessèche sur le sulfate de sodium anhydre et on les évapore. L'extrait éthéré est ensuite soumis à la rectification dans le vide : sous 17 mm., on recueille avant 109° de l'acide éthoxyacétique légèrement aqueux, entre 109° et 111°, 130 gr. d'acide sensiblement pur. Les premières

(1) *Lieb. Ann.*, t. 129, p. 42.

(2) *D. ch. G.*, t. 2 p. 276.

(3) *D. ch. G.*, t. 6, p. 260.

(4) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 65, p. 469.

portions peuvent être facilement déshydratées, par chauffage à la pression ordinaire, jusqu'à la température de 150° , et en distillant à nouveau dans le vide le produit ainsi desséché, on recueille une nouvelle fraction (10 gr.) d'acide éthoxyacétique; le rendement total est voisin de 90 0/0 du rendement théorique.

L'acide éthoxyacétique tout à fait pur bout à 104° sous 19 mm. (1). Il est très aisément éthérifié par les alcools en présence d'acide chlorhydrique comme adjuvant, sans subir de décomposition appréciable, si l'on opère à la température ordinaire: les rendements obtenus sont sensiblement plus avantageux que ceux auxquels conduit l'action directe des éthers chloracétiques sur l'éthylate de sodium.

Ethoxyacétate d'isobutyle $C^3H^5O-CH^3-CO^2C^4H^9$. — On sature, à froid, de gaz chlorhydrique, un mélange de 21 gr. d'acide éthoxyacétique et de 30 gr. d'alcool isobutylique. Après 24 heures de contact, à la température du laboratoire, on verse sur la glace; on reprend par l'éther et on lave la solution éthérée au bicarbonate de potassium; après l'avoir desséchée sur le carbonate de potassium, on la soumet à la rectification.

L'éthoxyacétate d'isobutyle est un liquide incolore, à odeur agréable, il bout à 180° (corr.) sous 755 mm.

Combustion. — Substance $0^{\text{gr}},2325$; CO^2 , $0^{\text{gr}},5090$; H^2O $0^{\text{gr}},2088$; soit, en centièmes, trouvé: C, 59.79; H, 9.97 — calculé pour $C^8H^{16}O^3$: C, 60; H, 10.

Ethoxyacétate d'isoamyle $C^3H^5O-CH^3-CO^2C^5H^{11}$ (iso.). — Obtenue, comme le précédent éther, au moyen d'alcool isoamylique de fermentation (bouillant à $130^{\circ},5-131^{\circ},5$), l'éthoxyacétate d'amyle est un liquide un peu huileux, à odeur de fruit, bouillant à $204-205^{\circ}$, sous 756 mm.

Combustion. — Substance $0^{\text{gr}},2057$; CO^2 $0^{\text{gr}},4613$; H^2O $0^{\text{gr}},1862$; soit en centièmes: Trouvé: C, 62.06; H, 10,24 — calculé pour $C^9H^{18}O^3$: C, 62.06; H, 10,34.

Ethoxyacétate de benzyle $C^3H^5O-CH^3-CO^2CH^2-C^6H^5$. — Cet éther a été préparé en suivant le mode opératoire déjà indiqué. C'est une huile incolore, odorante, bouillant à 155° , sous 21 mm.

Combustion. — Substance $0^{\text{gr}},2481$; CO^2 $0^{\text{gr}},6241$; H^2O $0^{\text{gr}},1552$;

(1) M. LAMBLING, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 17, 1897, p. 358, indique pour l'acide éthoxyacétique le point d'ébullition de $128-130^{\circ}$, sous 40 mm.

soit, en centièmes: Trouvé: C, 68.20; H, 6.95 — calculé pour $C^{11}H^{14}O^2$; C, 68.04; H, 7.21.

Ethoxyacétate de phényle $C^6H^5O-CH^3-CO^2C^6H^5$. — On fait tomber goutte à goutte en refroidissant 12 gr. de chlorure d'éthoxyacétyle dans une solution de 9^{gr},4 de phénol dans 16 gr. de pyridine sèche, puis on laisse en contact, à la température ordinaire, pendant 24 heures. Le mélange est ensuite versé dans un léger excès d'acide chlorhydrique au dixième, et l'huile surnageante est rassemblée au moyen d'éther. La solution éthérée est, après décantation, lavée successivement à l'eau acidulée, à l'eau alcalinisée par la soude, à l'eau distillée, et enfin desséchée. Par distillation dans le vide, on isole l'éthoxyacétate de phényle sous forme d'un liquide huileux, bouillant à 139° sous 18 mm. Son odeur est voisine de celle de son isomère, le phénoxyacétate d'éthyle.

Combustion. — Substance 0^{gr},2770; CO^2 0^{gr},6687; H^2O 0^{gr},1662; soit en centièmes: Trouvé: C, 65.84; H, 6.66 — calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$; C, 66.66; H, 6.66.

Chlorure d'éthoxyacétyle $C^2H^5O-CH^3-COCl$. — Ce chlorure a déjà été préparé par L. Henry (1), en soumettant l'acide éthoxyacétique à l'action du trichlorure de phosphore. J'ai, tout d'abord, repris ce procédé et cherché, en variant les conditions, à améliorer les résultats, mais ceux ci restèrent médiocres et je n'ai pas pu obtenir un rendement supérieur à 30 0/0 du rendement théorique. J'ai alors recouru à d'autres agents de chloruration et c'est le chlorure de thionyle (2) qui m'a donné les meilleurs résultats. Voici le mode opératoire suivi :

On mélange 26 gr. d'acide éthoxyacétique à 30 gr. de chlorure de thionyle (3); à la température ordinaire, la réaction est faible; mais, si l'on chauffe, elle se produit dès qu'on atteint 40° et se termine rapidement au bain d'eau à 60°. Quand tout dégagement gazeux a cessé, on rectifie le produit obtenu et, à la seconde rectification, on recueille 27 gr. à 28 gr. de chlorure bouillant à 127-

(1) *Loc. cit.*

(2) BÉHAL et AUGER. *Bull. Soc. Chim.*, t. 50, 1888, p. 594.

(3) Il est important d'employer du chlorure de thionyle aussi pur que possible. En employant certains chlorures commerciaux, même après rectification, je n'ai obtenu que de faibles rendements: il vaut mieux préparer soi-même ce chlorure en faisant réagir l'anhydride sulfureux sur le pentachlorure de phosphore.

123° (L. Henry indique cette même température), soit environ 90 0/0 du rendement théorique.

Anhydride éthoxyacétique ($C^2H^5O-CH^2-CO$) $_2=O$. — Il a été préparé par l'action du chlorure précédent sur l'éthoxyacétate de potassium : 14^{gr},2 de ce sel bien desséché et finement pulvérisé sont additionnés peu à peu de 12^{gr},25 de chlorure d'acide. La réaction étant assez vive, on refroidit, puis, après quelque temps de contact à froid, le mélange est chauffé pendant 3 heures au bain d'huile vers 100-110°; on distille ensuite dans le vide et l'on recueille entre 125° et 138°, sous 16 mm., 18 gr. d'un liquide incolore, qui, soumis à une deuxième distillation, passe presque totalement entre 142° et 143°, sous 25 mm.

Combustion. — Substance 0^{gr},3088; CO $_2$ 0^{gr},5743; H $_2$ O 0^{gr},2048; soit en centièmes : Trouvé : C, 50,72; H, 7,36 — calculé pour C $_2$ H $_4$ O $_3$: C, 50,57; H, 7,36.

Amide éthoxyacétique C $_2$ H $_5$ O-CH $_2$ -CO-NH $_2$. — Comme l'a montré Heintz (1), l'éthoxyacétate d'éthyle réagit, dès la température ordinaire, sur l'ammoniaque en solution aqueuse, et le mélange de ces deux corps devient assez rapidement homogène; mais la solution d'éthoxyacétamide ainsi obtenue doit être évaporée à basse température, si l'on veut avoir un bon rendement, car cette amide passe assez facilement à l'état de sel ammoniacal. Le mieux est d'effectuer la concentration dans le vide à la température de 30°; dans ces conditions, la transformation de l'éther en amide est à peu près intégrale.

L'amide éthoxyacétique est facilement soluble dans l'eau, l'alcool l'éther, le benzène et le sulfure de carbone bouillant. Elle se dépose, par refroidissement de sa solution benzénique bouillante, en lames feuilletées incolores, fondant à 82° $_5$; von Walther (2) indique comme point de fusion 80°.

Nitrile éthoxyacétique C $_2$ H $_5$ O-CH $_2$ -CN. — L'amide éthoxyacétique est facilement déshydratée par l'anhydride phosphorique avec formation du nitrile correspondant (3). Les rendements obtenus au cours de cette opération varient beaucoup suivant la façon

(1) *Loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

(3) L. HENRY, *loc. cit.* — NORTON et TSCHERNIAK, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. 30, p. 108; 1878.

dont elle est conduite ; le procédé suivant s'est montré le plus avantageux.

Dans un ballon de 1 l. à col court, muni d'une tubulure latérale de fort diamètre, en relation avec un réfrigérant, on introduit un mélange de 41 gr. d'éthoxyacétamide et de 60 gr. d'anhydride phosphorique. Le ballon est fermé par un bouchon muni d'un tube plongeant jusqu'au fond et par lequel on fait arriver un rapide courant d'anhydride carbonique ou d'air secs ; on chauffe au bain d'huile le plus vite possible, et l'on maintient la température vers 150° ; la masse se fluidifie et le nitrile formé distille ; on en recueille 22 gr., ce qui représente environ 65 0/0 du rendement théorique ; si on le rectifie, il bout entièrement à 134-135°.

**N° 52. — Sur les éthers-oxydes du nitrile glycolique ;
par M. Marcel SOMMELET.**

La déshydratation de l'éthoxyacétamide, en vue de la préparation du nitrile éthoxycacétique, est un procédé suffisant, si l'on ne désire qu'une petite quantité de ce composé ; mais, si celui-ci constitue une matière première, la source n'en est plus assez abondante. J'ai cherché à réaliser une méthode de synthèse, qui permet d'en obtenir une quantité quelconque, et j'ai étudié, dans ce but, l'action de quelques cyanures métalliques sur l'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle, $\text{ClCH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$. Cet éther-oxyde halogéné pouvant être facilement produit, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur un mélange de formaldéhyde et d'alcool ordinaire, il ne restait plus, en effet, qu'à trouver les conditions favorables au remplacement de son atome d'halogène par le reste -CN.

Les cyanures métalliques se comportent de façon bien différente suivant leur nature. Le cyanure de potassium ne réagit pas d'une façon sensible, ni à froid, ni même après 5 heures de contact à la température de 80°. Le cyanure de mercure, à froid, donne assez rapidement lieu à une réaction énergique qui, si on ne la modère, s'accompagne de projections : il y a alors production d'éthoxyacétonitrile, et, si l'on agite constamment, de façon à éviter tout échauffement local, le mélange d'éther-oxyde chloré et de cyanure, ce mode de formation devient un procédé de préparation ; mais la méthode n'est applicable qu'en vue de petites quantités de matière première. C'est le cyanure d'argent qui m'a donné les résultats les plus favorables et c'est à son emploi que je me suis définitivement arrêté.

L'action de ce cyanure sur l'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle a lieu dès la température ordinaire, avec échauffement; elle s'effectue très régulièrement, si l'on ajoute lentement le cyanure au dérivé chloré; mais, même en variant les conditions, on ne peut pas amener le rendement en éthoxyacétonitrile à dépasser 70 0/0 de la valeur calculée par rapport au cyanure d'argent; en particulier, à partir d'une quantité donnée, l'excès d'éther halogéné employé n'apporte plus de modification quantitative appréciable au résultat obtenu. La cause de ce fait semble être la suivante: l'éthoxyacétonitrile n'est pas le seul produit formé dans cette réaction; dès que celle-ci commence, en effet, on perçoit une odeur intense et très désagréable de carbylamine. Celle qui prend ainsi naissance est vraisemblablement isomérique avec le nitrile éthoxyacétique, et il est fort probable que c'est elle qui intervient pour limiter la transformation en donnant avec le cyanure d'argent une combinaison d'addition suffisamment stable vis-à-vis de l'éther-oxyde halogéné. Les faits observés dans la réaction du cyanure d'argent sur l'oxyde de méthyle monochloré appuient d'ailleurs cette manière de voir.

En faisant agir comparativement le cyanure d'argent sur les éthers-oxydes halogénés $R-O-CH^2Cl$, on arrive à des résultats assez inattendus: toutes conditions restant identiques, la proportion de carbylamine formée diminue très rapidement à mesure que le reste R devient plus lourd, et cette production, à peu près exclusive, quand on s'adresse au composé CH^3O-CH^2Cl , devient presque nulle pour l'éther oxyde $C^5H^{11}(iso)O-CH^2Cl$. On constate, de plus, que l'échauffement produit par la réaction est maximum pour le premier terme CH^3O-CH^2Cl ; or, comme il n'y a pas, dans ce cas, formation de quantité isolable de méthoxyacétonitrile, il semblerait, *a priori*, que la réaction la plus exothermique est celle qui donne naissance au composé le plus instable, la carbylamine; mais ce n'est probablement là qu'une apparence, due à la grande affinité de la carbylamine pour le cyanure d'argent, affinité qui expliquerait la stabilité assez surprenante du produit d'addition qui prend naissance.

J'ai appliqué cette méthode à la préparation de plusieurs éthers oxydes du nitrile glycolique. Le méthoxyacétonitrile a été obtenu au moyen du cyanure mercurique, et les éthers-oxydes éthylique, propylique, isobutylique, isoamylique ont été préparés par le cyanure d'argent. Tous ces composés sont liquides, d'odeur particulière se rapprochant de plus en plus de celle des nitriles ordinaires de la série grasse à mesure que leur poids moléculaire augmente;

la solubilité dans l'eau n'est sensible que pour les premiers termes. Ces nitriles s'hydratent tous avec la plus grande facilité pour se transformer en acides correspondants : il suffit de les agiter avec un égal volume d'acide chlorhydrique concentré, le mélange s'échauffe considérablement et devient homogène en moins d'une minute ; si on l'évapore, on obtient un dépôt de chlorure d'ammonium.

J'ai mis à profit cette facile hydratation pour l'analyse de ces divers nitriles dont l'azote a pu être dosé après transformation en ammoniaque.

Nitrile méthoxyacétique $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CN}$: 1° *Préparation par le cyanure mercurique.* — 125 gr. ($0^{\text{mol}},5$) de cyanure mercurique finement pulvérisé sont ajoutés, par portions de 2 à 3 gr., à 40 gr. ($0^{\text{mol}},5$) d'oxyde de méthyle monochloré. Dès les premières additions, le liquide se colore en jaune et s'échauffe ; on agite avec soin et refroidit. On ne fait une nouvelle addition de cyanure que lorsque l'échauffement produit par la précédente a cessé. Le mélange se fonce de plus en plus et se transforme finalement en une masse visqueuse de couleur brun rouge foncé, d'apparence homogène. On laisse reposer quelque temps, puis on ajoute une solution aqueuse de 1 mol. de chlorure de sodium ou de chlorure d'ammonium. On agite ; une partie du produit se dissout, l'autre surnage la couche aqueuse sous forme d'une huile foncée. On distille le tout à la vapeur d'eau : il y a entraînement d'un liquide léger, incolore ; on le rassemble au moyen d'éther, puis la solution, après dessiccation, est soumise à la distillation. Le méthoxyacétonitrile bout à 120° sous la pression ordinaire. C'est un liquide incolore, mobile, dont l'odeur rappelle celle du formiate d'éthyle.

Combustion. — Substance, $0^{\text{gr}},2565$; CO_2 , $0^{\text{gr}},4727$; H_2O , $0^{\text{gr}},1697$; soit en centièmes, trouvé : C, 50.26 ; H, 7.35 — calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5\text{ON}$: C, 50.70 ; H, 7.04.

Dosage d'azote (à l'état d'ammoniaque) (1). — Substance, $0^{\text{gr}},3888$; NH_3 , $0^{\text{gr}},0939$; soit en centièmes, trouvé : NH_3 , 24.15 — calculé : NH_3 , 23.94.

(1) La prise d'essai du nitrile est introduite dans un tube, qu'on scelle ensuite, avec dix fois environ son poids d'acide chlorhydrique concentré ; on chauffe 2 heures au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on ouvre le tube avec précaution ; il y a dégagement d'un gaz qui brûle avec une flamme

2° Essai de préparation du méthoxyacétonitrile par le cyanure d'argent. — A 100 gr. d'oxyde de méthyle chloré, on ajoute peu à peu, en agitant constamment, 134 gr. de cyanure d'argent en poudre fine. Chaque addition de cyanure provoque un échauffement considérable ; quand la première moitié a été employée, la masse en réaction devient demi solide ; on ajoute alors 100 cm³ d'éther absolu, puis on continue l'agitation et les additions de cyanure. Quand celles-ci sont terminées, on maintient l'agitation pendant 4 heures, et, après repos, on essore à la trompe et on lave à l'éther sec le produit insoluble. Pendant toute la durée de l'opération, se dégage une odeur extrêmement désagréable de carbylamine.

La solution éthérée provenant de l'essorage est soumise à la rectification ; elle est essentiellement formée d'éther ordinaire et d'oxyde de méthyle chloré.

Le produit solide restant sur le filtre est constitué par un mélange de chlorure d'argent et de la combinaison cyanoargentique d'une carbylamine. Il a une odeur très forte qui s'exalte au contact de l'eau froide, mais disparaît sous l'action de l'eau bouillante ; en le dissolvant dans une sol. aqueuse de cyanure de potassium, et épuisant à l'éther, on obtient, après élimination de l'éther, un liquide brun à odeur forte, bouillant sans point fixe ; cet extrait éthéré, soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau, se décompose et le produit distillé donne les réactions de la formaldéhyde et de l'ammoniaque.

La solution éthérée de la carbylamine réduit l'oxyde jaune de mercure ; desséchée avec soin, puis saturée de gaz chlorhydrique, à la température de -10° , en évitant toute trace d'humidité, elle laisse déposer des cristaux incolores assez volumineux, mais très instables, qui se décomposent, même dans l'air sec, avec dégagement de gaz chlorhydrique et production d'une masse jaune visqueuse.

Le mélange de sels argentiques possède une propriété assez curieuse. Mis en contact à froid avec une solution diluée d'ammoniaque, il s'y dissout partiellement, puis, après un temps très court, il se produit un dépôt de lamelles micacées à peu près incolores, constituées par du cyanure d'argent. Si l'on opère, en effet, suffisamment vite, on peut obtenir, par décantation, une liqueur

bordée de vert ($\text{CH}^{\circ}\text{Cl}$). La solution acide est versée dans un ballon, le tube lavé avec soin, puis, toutes les liqueurs étant réunies, on alcalinise par la potasse en léger excès, en refroidissant. On extrait l'ammoniaque par la méthode ordinaire de distillation.

limpide où se forme le dépôt; celui-ci, après dessiccation sur l'acide sulfurique, a été analysé :

Substance, 0^{gr},3751; résidu par calcination, 0^{gr},3021; soit en centièmes, trouvé : résidu, 80.53 — calculé pour AgCN : résidu, 80.50.

De plus, la décomposition pyrogénée est accompagnée d'un dégagement de cyanogène et le résidu obtenu est formé d'argent pur. Il semble donc que l'ammoniaque dissolve tout d'abord la combinaison cyanoargentique de la carbylamine, puis, que, cette dernière étant décomposée, une partie du cyanure qui y était combiné se dépose.

Nitrile éthoxyacétique $C^2H^5O-CH^2-CN$: 1^o *Préparation par le cyanure de mercure*. — L'opération est conduite de la même façon que pour le nitrile méthoxyacétique; les rendements sont extrêmement variables suivant les quantités de matières premières mises en réaction. En employant 0^{mol},2 de cyanure mercurique, le rendement atteint 50 0/0 de la valeur théorique; avec 1 mol., il n'est plus que de 35 0/0, et, pour des quantités plus fortes, il descend jusqu'à 15 0/0.

2^o *Préparation par le cyanure d'argent*. — On ajoute peu à peu le cyanure en poudre fine à l'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle, en ayant soin d'agiter constamment. Les proportions les meilleures sont de 1 mol. de AgCN pour 1^{mol},2 d'éther-oxyde halogéné.

Lorsque la réaction est terminée, on essore à la trompe le précipité de chlorure d'argent; il dégage une odeur très forte de carbylamine. On lave à l'éther jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus; le liquide passé à l'essorage est jaune brun et renferme l'excès d'éther-oxyde chloré qu'on élimine par des lavages à l'eau, répétés jusqu'à disparition de toute acidité. La solution étherée est finalement desséchée sur le sulfate de sodium anhydre, puis distillée.

On isole entre 134° et 136° une quantité d'éthoxyacétonitrile qui représente, en moyenne, 70 0/0 du rendement théorique. Ce nitrile tout à fait pur bout à 135°,4 (corr.) sous 760 mm.

Dosage d'azote (à l'état d'ammoniaque). — Substance, 0^{gr},3983; NH^3 , 0^{gr},0910; soit en centièmes, trouvé : NH^3 , 20.08 — calculé pour C^4H^7ON : NH^3 , 20.00.

Ce nitrile a été transformé en amide de la façon suivante : 5^{gr},40 sont ajoutés à un mélange de 15 gr. d'alcool absolu et de 5^{gr},40

d'acide chlorhydrique concentré. Après avoir saturé de gaz chlorhydrique, on chauffe pendant 2 heures au bain-marie.

Après refroidissement, on ajoute de l'eau qui précipite l'éthoxyacétate d'éthyle formé. Celui-ci, recueilli par décantation, lavé et séché, bout à 156-157° (7 gr.). Pour transformer cet éther-sel en amide, 4 gr. sont agités avec 5 gr. d'ammoniaque concentrée jusqu'à ce que le mélange devienne homogène; on évapore ensuite à sec dans le vide sulfurique, et les cristaux obtenus sont purifiés par deux cristallisations dans le benzène bouillant: ils fondent alors à 82°.

Dosage d'azote (à l'état d'ammoniaque). — Substance, 0^{gr},4936; NH³, 0^{gr},0834; soit en centièmes, trouvé: NH³, 16.91 — calculé pour C³H⁵O²N: NH³, 16.50.

Ethoxythioacétamide C³H⁵-O-CH³-CS-NH². — Le nitrile éthoxyacétique est facile à caractériser par transformation en thioamide: dans ce but, on sature d'ammoniaque, puis d'hydrogène sulfuré, 50 cm³ d'alcool à 95°; on y ajoute 8^{gr},5 d'éthoxyacétonitrile, puis on chauffe le mélange à l'ébullition pendant une heure, en y faisant passer constamment un courant d'hydrogène sulfuré. La solution est ensuite évaporée à sec, le résidu cristallise; on le purifie par deux cristallisations dans le benzène bouillant, d'où la thioamide se dépose sous forme de tables incolores fondant à 81°:

Dosage de soufre (Carius). — Substance, 0^{gr},3417; SO⁴Ba, 0^{gr},6691.

Dosage d'azote (1) (à l'état d'ammoniaque). — Substance, 0^{gr},3968; NH³, 0^{gr},0412; soit en centièmes, trouvé: S, 26.86; N, 11.76 — calculé pour C³H⁵OSN: S, 26.89; N, 11.76.

Nitrile propoxyacétique C³H⁷O-CH³CN. — La préparation de ce composé a été effectuée comme celle du nitrile éthoxyacétique; en partant de 27 gr. de cyanure d'argent (0^{mol},2) et de 28 gr. (0^{mol},25) d'oxyde de chlorométhyle et de propyle, on a pu isoler 15 gr. de propoxyacétonitrile pur bouillant à 151-152° sous 758 mm. C'est un liquide incolore d'odeur douce.

(1) En effectuant le dosage par transformation en ammoniaque, suivant le procédé indiqué précédemment, on obtient une solution chlorhydrique contenant de l'hydrogène sulfuré: il est nécessaire de chasser ce gaz par chauffage de la liqueur acide.

Dosage d'azote (à l'état d'ammoniaque). — Substance 0^{gr},3810; NH³, 0^{gr},0652; soit en centièmes. Trouvé : NH³, 17.12 — calculé pour C⁵H⁹ON : NH³, 17.17.

Propoxythioacétamide C³H⁷O-CH²-CSNH². — Cette amide a été préparée suivant la même méthode que le dérivé éthoxylé correspondant; elle cristallise du sulfure de carbone en lamelles blanches fondant à 63°, assez solubles dans l'éther de pétrole, le benzène, l'alcool.

Dosage d'azote. — Substance 0^{gr},0978; volume d'azote 8^{cc},8; température 23°; pression barométrique 762 mm; soit en centièmes, trouvé : N, 10.02 — calculé pour C⁵H¹¹ONS : N, 10.52.

Nitrile isobutoxyacétique C⁴H⁹O-CH²-CN. — En faisant réagir 27 gr. de cyanure d'argent sur 31 gr. d'oxyde de chlorométhyle et d'isobutyle, on obtient 15 gr. de nitrile isobutoxyacétique pur : c'est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 80-82° sous 44 mm.

Dosage d'azote (à l'état d'ammoniaque). — Substance 0^{gr},5025; NH³ 0^{gr},0746; soit en centièmes, trouvé : NH³, 14.83 — calculé pour C⁶H¹¹ON : 15,04.

Isobutoxythioacétamide C⁴H⁹O-CH²-CSNH². — Elle cristallise d'un mélange à parties égales de benzène et d'éther de pétrole en petits feuillets incolores fondant à 60-61°.

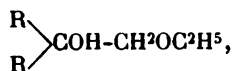
Dosage d'azote. — Substance 0^{gr},1245; volume d'azote 10^{cc},6; température 23°; pression barom. 758^{mm},5; soit en centièmes, trouvé : N, 9.48 — calculé pour C⁶H¹³ONS : N, 9.52.

Nitrile isoamyloxyacétique C⁵H¹¹O-CH²-CN. — La méthode déjà décrite a permis d'obtenir 20 gr. de ce nitrile en partant de 27 gr. de cyanure d'argent et de 34 gr. d'oxyde de chlorométhyle et d'isoamyle. Le nitrile isoamyloxyacétique est un liquide incolore, un peu huileux, à odeur assez forte, qui bout à 99° sous 44 mm.

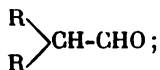
Dosage d'azote (à l'état d'ammoniaque). — Substance 0^{gr},5244; NH³ 0^{gr},0673; soit en centièmes, trouvé : NH³ 12.85 — calculé pour C⁷H¹³ON : 13.38.

N° 53. — Recherches en vue de la synthèse de cétones α éthoxylées ; par M. Marcel SOMMELET

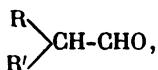
Dans un précédent travail (1), j'ai montré, en collaboration avec M. Béhal, que les éthers-oxydes à fonction alcoolique tertiaire, répondant à la formule générale



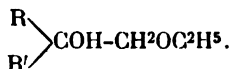
que permet d'obtenir l'application de la réaction de M. Grignard à l'éthoxyacétate d'éthyle, se transforment facilement en aldéhydes



en vue de préparer les aldéhydes dissymétriques



j'ai cherché à obtenir les éthers oxydes

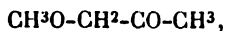


La méthode même que j'avais employée dans le cas de l'éther éthoxyacétique devait conduire à ce résultat, si on l'appliquait aux cétones

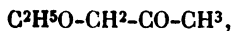


Mais les corps connus qui rentrent dans cette série sont peu nombreux ou difficiles à préparer ; j'ai cherché à les produire par une méthode qui fût suffisamment pratique.

La littérature chimique ne mentionne, parmi les éthers-oxydes d'alcools α -cétoniques, que les composés suivants : la méthoxyacétone

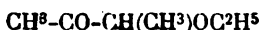


l'éthoxyacétone

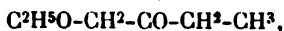


(1) Bull. Soc. Chim, 1904

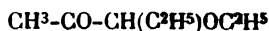
l'éthoxyméthylacétone



ou



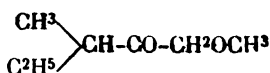
l'éthoxyéthylacétone



ou

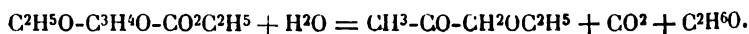


et la cétone méthoxylée de formule



La méthoxyacétone se forme quand on hydrate (1) par la méthode de Kutscherow (2), c'est-à-dire au moyen de l'eau et du bromure mercurique, l'éther méthylique de l'alcool propargylique, décrit par L. Henry (3); on peut également signaler la production de sa forme dimère, comme produit accessoire de l'action de la monochloracétone sur une solution méthylalcoolique de formiate de potassium (4).

L'éthoxyacétone fut le premier corps isolé parmi les éthers-oxydes appartenant à cette série: elle fut préparée par L. Henry en appliquant la réaction de Kutscherow à l'éther éthylique de l'alcool propargylique (5). Elle prend également naissance, comme l'ont montré Fittig et Erlenbach (6), par débrouillage hydrolytique de l'éthoxyacétylacétate d'éthyle, sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué



La constitution de l'éthoxyacétylacétate qui servait de point de départ reste incertaine, même après cette transformation, car la production du composé cétonique éthoxylé est aussi facilement

(1) LEONARDI et DE FRANCHIS, *Gazz. chim. ital.*, t. 33, (I), 1903, p. 316. — L. HENRY, *R. Tr. ch. P.-B.*, t. 38, p. 343-353, 1901.

(2) *D. ch. G.*, t. 14, 1881, p. 1540; *Ibid.*, t. 17, 1884, p. 13.

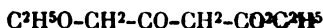
(3) *D. ch. G.*, t. 5, 1872, p. 574.

(4) KLING, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, 1904, p. 547.

(5) L. HENRY, *Comptes rendus*, t. 93, 1881, p. 421. — PERATONER, *Gazz. chim. ital.*, t. 24 (2), p. 41. — LEONARDI et DE FRANCHIS, *loc. cit.*

(6) FITTIG et ERLBACH, *D. ch. G.*, t. 21, 1888, p. 2138. — ERLBACH, *Lieb. Ann.*, t. 269, 1892, p. 22.

explicable, qu'on admette l'une ou l'autre des formules suivantes pour le composé générateur :



ou



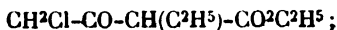
Ce dernier résultait de deux réactions successives : par l'action du sodium à froid sur une solution étherée de chloracétate d'éthyle, on le transformait tout d'abord en éthoxyacétylacétate d'éthyle chloré, puis, en réduisant cet éther halogéné par le zinc et l'acide acétique, on remplaçait son atome de chlore par un atome d'hydrogène ; la purification du produit de réduction était assez pénible.

L'éthoxyacétone résulte encore de l'ébullition avec l'eau de baryte, du méconate triéthylique (1) et de l'acide éthylcoménique (2).

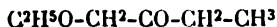
Quant à l'éthoxyméthylacétone et à l'éthoxyéthylacétone, elles ont été obtenues par Isbert (3). Ce savant, en traitant par le pentachlorure de phosphore les éthers méthyl- et éthylacétylacétiques, les transforma en dérivés monochlorés, auxquels il attribua les formules de constitution suivantes :



et



puis, en les chauffant avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium, il les fit passer à l'état de dérivés éthoxylés ; enfin, en soumettant chacun de ces éthers éthoxyacétylacétiques substitués, au dédoublement cétonique, il arriva aux deux cétones mentionnées, qui, d'après ce qui précède, devaient répondre aux formules suivantes :



et



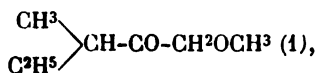
Mais ces composés bouillent respectivement à 100-105° et à 112-115°, tandis que leur homologue inférieur lui-même, l'éthoxyacétone, bout à 128° ; cette anomalie ne permet pas d'admettre la similitude de constitution des deux cétones d'Isbert et de l'éthoxyacétone.

(1) PERATONER, *Chem. Zeit.*, t. 21, 1897, p. 40. — A. PERATONER et G. LEONARDI, *Gaz. chim. ital.*, t. 30 (1), 1900, p. 539.

(2) R. OLIVERI TORTERICI, *Gaz. chim. ital.*, t. 30, (2), 1900, p. 46.

(3) *Lieb. Ann.*, t. 234, 1882, p. 194.

Enfin, James a décrit un éther oxyde cétonique de formule



qui prendrait naissance quand on chauffe une solution méthylalcoolique de CH^3ONa avec l'éther diéthylacétylacétique γ -chloré. La difficulté d'interpréter simplement cette réaction suffit à mettre en doute la constitution annoncée.

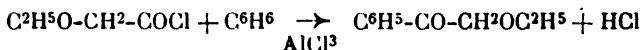
Il résulte de cet exposé que seuls les éthers-oxydes de l'acétol possèdent une constitution indiscutable; on devait donc chercher tout d'abord à généraliser quelques-unes des méthodes utilisées en vue de leur production. En tenant compte de la formation de l'acétolate de méthyle dimoléculaire dans la réaction de M. Kling, j'ai d'abord fait réagir la monochloracétone sur l'alcool éthylique seul, mais sans succès, puis sur l'éthylate de sodium; dans ce dernier cas, il ne se forme que des résines, et ce fait mérite d'être rapproché d'un résultat semblable constaté par Grimaux et Lefèvre pour la sym-dichloracétone (2).

J'ai ensuite cherché à utiliser l'éthoxyacétylacétate d'éthyle de Fittig et Erlenbach, mais la difficulté d'en obtenir des quantités notables et l'incertitude où l'on est de sa constitution véritable arrêterent toute tentative dans cette direction.

J'ai donc été obligé de recourir à d'autres méthodes; parmi celles-ci, trois m'ont conduit à des résultats positifs; elles consistent: la première dans l'action du chlorure d'éthoxyacétyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, la seconde dans la préparation de l'éthoxyacétylacétone par la condensation de Claisen, la troisième dans l'action des dérivés organomagnésiens sur l'éthoxyacétonitrile.

I. — Action du chlorure d'éthoxyacétyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

L'application de la méthode Friedel-Crafts au chlorure d'éthoxyacétyle paraissant devoir conduire immédiatement aux éthoxyméthylcétones de la série aromatique



c'est à elle que je me suis adressé tout d'abord. J'ai fait porter

(1) *Lieb. Ann.*, t. 234, 1885, p. 240.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 3^e sér., t. 4, 1889, p. 14.

mes essais sur le benzène, mais, quoique répétée dans des conditions différentes, la réaction n'a pas donné le résultat attendu ; dans tous les cas, en effet, il y eu production de diphénylméthane. Ce résultat assez surprenant semble dû à une décomposition initiale du chlorure d'éthoxyacétyle par le chlorure d'aluminium, décomposition qui donnerait naissance à la formaldéhyde, puis cette dernière, par le fait de l'agent de condensation employé, réagirait sur 2 mol. de benzène avec élimination de 1 mol. d'eau, pour former le diphénylméthane.

L'opération la plus avantageuse a été effectuée de la manière suivante :

Dans un ballon de 1 l. contenant 200 gr. de benzène et 50 gr. de chlorure d'aluminium, refroidi par la glace, on fait tomber goutte à goutte 31 gr. de chlorure d'éthoxyacétyle. Le dégagement de gaz chlorhydrique s'établit rapidement et le chlorure d'aluminium entre peu à peu en dissolution. L'addition du chlorure d'acide exige environ 1 heure, mais son odeur ne disparaît complètement qu'après contact prolongé durant une nuit. Le mélange est alors devenu brun foncé et fume abondamment à l'air ; on le verse sur un mélange d'eau et de glace pilée, et, quand la décomposition est terminée, on recueille la couche surnageante, on la lave à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, à l'eau, puis on la dessèche sur le chlorure de calcium. Après évaporation du benzène au bain-marie dans le vide, on obtient une huile jaune qu'on rectifie sous pression réduite.

On recueille quelques gouttes avant 143° , puis 20 gr. de liquide incolore passant régulièrement à $143-145^{\circ}$ sous 19 mm. Ce produit possède une odeur agréable et cristallise rapidement, par refroidissement, en longues aiguilles fondant à $25-26^{\circ}$; distillé sous la pression ordinaire, il bout sans décomposition à $262-263^{\circ}$ (corr.).

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance 0^{gr},2182 ; CO² 0^{gr},7397 ; H²O 0^{gr},1432 ; soit en centièmes, trouvé : C, 92.45 ; H, 7.29 — calculé pour C¹³H¹² : C, 92.85 ; H, 7.14.

Tous ces caractères sont ceux du diphénylméthane.

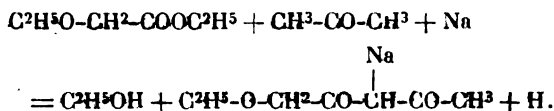
II. — Préparation de l'éthoxyacétylacétone.

On sait, depuis les travaux de Combes, que l'acétylacétone se prête, aussi facilement que l'acétylacétate d'éthyle, à la préparation des cétones méthylées, de formule générale R-CO-CH³ ; j'ai

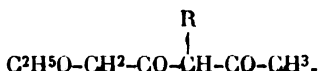
pensé à utiliser un procédé analogue pour obtenir les α -éthoxyétones



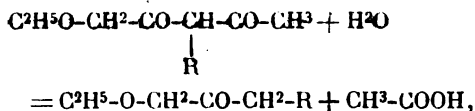
Pour parvenir à ce résultat, j'ai condensé l'éther éthoxyacétique avec l'acétone ordinaire, en présence de sodium, suivant les indications de Claisen ; la condensation s'effectue ici aussi facilement que lorsqu'il s'agit de l'éther acétique et l'éthoxyacétylacétone prend naissance, conformément à l'équation suivante :



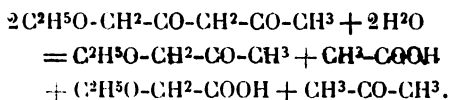
Le dérivé sodé de cette β -dicétone, chauffé avec les iodures alcooliques, permet de préparer ses homologues :



Etant mis en possession de ces composés, il n'y avait plus, pour les transformer en cétones α -éthoxylées, qu'à les dédoubler par hydratation :



et à chercher les conditions favorables à cette scission de leur molécule. On a fait varier successivement les agents d'hydrolyse, leur concentration, la température de réaction : mais, dans tous les cas examinés, la dislocation de la molécule dicétonique s'effectuait dans les deux sens que permettait de prévoir sa structure dissymétrique, et, de plus, la décomposition prédominante fut toujours celle qui ramenait le dicétone à l'acide éthoxyacétique. Au départ de l'éthoxyacétylacétone, par exemple, la réaction totale était exprimée par les équations suivantes :



Éthoxyacétylacétone $C^2H^5O-CH^2-CO-CH^2-CO-CH^3$. — Dans un ballon contenant 25 gr. de sodium en fil, on verse un mélange de

300 gr. de benzène et de 132 gr. d'éthoxyacétate d'éthyle et l'on refroidit par un mélange de glace et de sel. Quand la température est descendue à $+3^{\circ}$, on ajoute goutte à goutte 37 gr. d'acétone parfaitement sèche, en veillant à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de $+5^{\circ}$. Rapidement le dégagement d'hydrogène s'établit et le sodium se désagrège; l'addition de l'acétone est terminée au bout de 3 heures environ. Le mélange est alors formé de deux parties: l'une, solide, constituée par le dérivé sodé de l'éthoxyacétylacétone; l'autre, liquide, colorée en brun; on laisse en contact pendant 12 heures. Pour isoler l'éthoxyacétylacétone, le mode opératoire le plus simple est le suivant: on filtre à la trompe le produit brut de la condensation et, après quelques lavages au benzène, effectués sur l'entonnoir même, on obtient le dérivé sodé sous forme d'une poudre légèrement jaune, qui représente, en moyenne, 40 0/0 de la quantité théorique. Ce composé sodique est ensuite ajouté par petites portions à une solution aqueuse d'acide acétique employé en léger excès; l'éthoxyacétylacétone se sépare sous forme d'une couche huileuse: on la recueille au moyen d'éther et la solution étherée est évaporée. La dicétone brute est agitée avec une solution aqueuse saturée d'acétate de cuivre; elle se transforme immédiatement en dérivé cuprique. Celui-ci, après essorage et lavage à l'eau, est desséché, puis dissous dans l'alcool absolu bouillant; par refroidissement, il cristallise. Pour en extraire la dicétone, on le délaie dans cinq fois son poids d'eau, on ajoute un égal volume d'éther, puis, par petites portions, un léger excès d'acide sulfurique au dixième. Après décantation et lavages de la couche étherée, on la dessèche sur le sulfate de sodium calciné et on l'évapore. Il reste, comme résidu, une huile presque incolore bouillant immédiatement à $83-84^{\circ}$ sous 13 mm.

L'éthoxyacétylacétone est un liquide mobile, incolore au moment de sa préparation, mais qui se colore rapidement au contact de l'air en devenant jaune brun; son odeur est faible, mais caractéristique; elle est peu soluble dans l'eau, miscible aux solvants organiques; elle ne bout pas sans décomposition sous la pression ordinaire.

Sa solution hydroalcoolique donne, par le perchlorure de fer très dilué, la coloration rouge caractéristique des dicétones.

Combustion. — Substance, $0^{\text{gr}}, 2191$; CO^2 , $0^{\text{gr}}, 4694$; H^2O , $0^{\text{gr}}, 1739$; soit en centièmes, trouvé: C, 58.42; H, 8.81 — calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^3$: C, 58.33; H, 8.33.

Dérivé cuprique. — Il cristallise de l'alcool absolu bouillant en fines aiguilles gris bleu ; il est assez soluble dans l'alcool à chaud, peu à froid, peu soluble dans le chloroforme ; il fond à 149°.

Dosage du cuivre. — Substance, 0^{gr},9964 ; CuO, 0^{gr},2243 ; soit en centièmes, trouvé : Cu, 22.51 — calculé pour C¹⁴H²²O⁶Cu : Cu, 22.76.

Méthyléthoxyacétylacétone
$$\text{C}^3\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2-\text{CO}-\overset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CO}-\text{CH}^3$$
 — On chauffe en tube scellé, pendant 8 heures à 125°, 16 gr. d'éthoxyacétylacétone sodée avec 30 gr. (un excès) d'iodure de méthyle ; le dérivé sodé fait place à un précipité beaucoup plus dense d'iodure de sodium baigné par un liquide jaune brun. Après ouverture du tube, on reprend par l'eau le produit brut et l'on épuise à l'éther ; l'évaporation de l'éther laisse le dérivé méthylé qui, rectifié dans le vide, bout presque totalement à 103-105° sous 15 mm.

La méthyléthoxyacétylacétone est un liquide un peu jaunâtre qui donne, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge violacé.

Combustion. — Substance, 0^{gr},2044 ; CO², 0^{gr},4538 ; H²O, 0^{gr},1658 ; soit en centièmes, trouvé : C, 60.54 ; H, 9.01 — calculé pour C⁸H¹⁴O³ : C, 60.75 ; H, 8.86.

Éthyléthoxyacétylacétone
$$\text{C}^3\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2-\text{CO}-\overset{\text{C}^2\text{H}^5}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CO}-\text{CH}^3$$
 — Elle a été obtenue en chauffant en tube scellé l'iodure d'éthyle et l'éthoxyacétylacétone sodée. Elle constitue un liquide mobile bouillant à 116° sous 15 mm. Le perchlorure de fer colore sa solution hydroalcoolique en rouge violet.

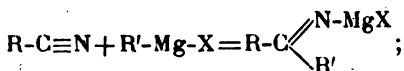
Combustion. — Substance, 0^{gr},1706 ; CO², 0^{gr},3965 ; H²O, 0^{gr},1492 ; soit en centièmes, trouvé : C, 63.09 ; H, 9.71 — calculé pour C⁹H¹⁶O³ : C, 62.79 ; H, 9.30.

III. — Synthèse d' α -éthoxycétones au moyen du nitrile éthoxyacétique.

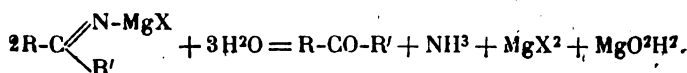
Il y a quelques années, M. E.-E. Blaise (1) a indiqué une méthode très élégante pour la préparation des cétones : elle consiste

(1) *Comptes rendus*, t. 132, p. 38 ; 1901.

à faire réagir les dérivés organométalliques mixtes du magnésium sur les nitriles. Une première phase correspond à l'addition pure et simple, molécule à molécule, des deux composés mis en présence, nitrile et dérivé organométallique :



le produit d'addition ainsi formé se rattache à l'imine d'une cétone; il possède l'instabilité d'un tel composé azoté, vis-à-vis de l'eau, qui, intervenant dans la seconde phase de la réaction, le dédouble en cétone, ammoniaque, hydrate et sel halogéné de magnésium :



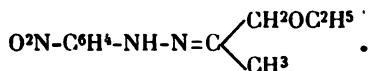
Comme l'a montré son auteur, cette méthode est applicable aux nitriles les plus divers et, comme je l'ai observé moi-même, elle peut être également utilisée dans le cas de l'éthoxyacétonitrile et donne alors des résultats très satisfaisants. Le nitrile éthoxyacétique pouvant être facilement obtenu par le procédé que j'ai indiqué précédemment, la production synthétique des α -éthoxycétones devenait pratique.

Éthoxycétone (éthoxypropanone) $\text{C}^2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^3$. — Dans une solution étherée d'une demi-molécule d'iodure de méthylmagnésium, on fait tomber peu à peu, en refroidissant par un courant d'eau, 43 gr. (0^mol,5) d'éthoxyacétonitrile. La réaction est assez vive et l'on voit se produire un abondant dépôt blanc qui envahit tout le liquide : c'est le composé magnésien d'addition. Quand la réaction est terminée, on chauffe au bain-marie vers 40°, pendant 4 heures. Après refroidissement, on fait tomber peu à peu dans le ballon de l'eau glacée, puis de l'acide sulfurique au 1/10; le dépôt se désagrège progressivement; quand il a disparu, on ajoute encore de l'acide dilué jusqu'à acidité persistante au tournesol, de façon à neutraliser l'ammoniaque mise en liberté. Le mélange est formé de deux couches limpides et presque incolores : on le soumet directement à la distillation; on recueille en premier lieu l'éther, puis une solution aqueuse d'éthoxycétone; la distillation est terminée quand une portion du distillat n'abandonne plus de gouttelettes huileuses, après saturation par le carbonate de potassium. Pour séparer l'éthoxycétone formée de la petite quantité de

nitrile qui n'a pas réagi, on ajoute à la liqueur aqueuse 52 gr. de bisulfite de sodium qui maintiendra, en s'y combinant, le composé cétonique en dissolution et l'on épuise à deux reprises à l'éther. Après décantation de l'éther, on décompose la combinaison bisulfite formée par le carbonate de sodium et l'on entraîne, par un courant de vapeur d'eau, l'éthoxyacétone ainsi mise en liberté. Celle-ci est séparée, en saturant le distillat de carbonate de potassium; on l'extrait à l'éther, puis la solution étherée, séchée sur le sulfate de sodium anhydre, est distillée au moyen d'un petit rectificateur Le Bel; cette première purification fournit 28 gr. d'éthoxyacétone bouillant de 125° à 128°,5; elle passe, lors de la deuxième rectification, à 128° sous 760 mm.

Ce composé possède toutes les propriétés que lui attribuent les auteurs déjà cités, L. Henry et Erlenbach; il manifeste, en particulier, un pouvoir réducteur énergique, et donne, avec la solution ammoniacale d'oxyde d'argent, déjà à froid, mais plus rapidement à chaud, un dépôt miroitant d'argent métallique. L'identification a été complétée par la transformation en *p*-nitrophénylhydrazone qui, comme l'ont montré G. Leonardi et de Franchis (1), constitue une réaction très sensible de l'éthoxyacétone.

p-Nitrophénylhydrazone de l'éthoxyacétone



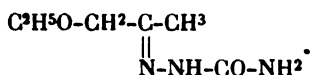
— On délaie 1^{gr},7 de *p*-nitrophénylhydrazine dans 100 cm³ d'alcool à 80°, puis on ajoute une quantité suffisante d'acide acétique pour obtenir une solution à peu près complète; on filtre, puis on ajoute 1^{cm}³,5 d'éthoxyacétone. Après une heure de contact à froid, on verse le mélange dans un litre d'eau; une huile brune se précipite et cristallise peu à peu. On essore et, après séjour dans le vide sulfurique, la *p*-nitrophénylhydrazone brute est mise à cristalliser à plusieurs reprises dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On obtient ainsi de fines aiguilles jaune orangé fondant en tube capillaire à 102°, avec une très petite quantité de prismes courts rouge rubis fondant à 105°,5. Le premier de ces composés est identique à celui préparé par Leonardi et de Franchis, qui indiquent le point de fusion de 101-102°.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},0669; volume d'azote, 10^{cm}³,8;

(1) *Gazz. Chim. ital.*, t. 33 (1), p. 316; 1903.

température, 24°; pression barométrique, 758^{mm},5; soit en centièmes, trouvé : N, 17.90 — calculé pour C¹¹H¹⁵O³N³ : N, 17.72.

Semicarbazone de l'éthoxyacétone



— Les deux auteurs italiens dont je viens de parler ont toujours échoué dans leurs tentatives en vue d'obtenir la semicarbazone de l'éthoxyacétone : ce fait est dû à la solubilité notable de cette semicarbazone dans l'alcool et dans l'eau, et sa formation devait nécessairement passer inaperçue, chaque fois que l'on chercherait à la produire en liqueur hydroalcoolique. J'ai pu la préparer facilement en utilisant la propriété qu'elle possède d'être peu soluble dans une solution concentrée d'acétate de sodium.

On dissout dans le moins d'eau possible successivement 8 gr. d'acétate de sodium et 2^{gr},25 de chlorhydrate de semicarbazide. on ajoute ensuite 2 gr. d'éthoxyacétone et l'on agite : le mélange s'échauffe et devient homogène. Après quelques heures, des cristaux se déposent et leur nombre croît peu à peu ; après 48 heures, on les recueille et, après dessiccation, on les purifie par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole ; la dissolution faite à chaud abandonne par le refroidissement des aiguilles prismatiques peu solubles dans le sulfure de carbone ou l'éther de pétrole, même bouillant, et fondant à 96° sur le bloc Maquenne.

Combustion. — (I) Substance, 0^{gr},3169; CO², 0^{gr},5314. (II) Subst., 0^{gr},2179; CO², 0^{gr},3662; H²O, 0^{gr},1674.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},0807; volume d'azote, 19^{cm}³,25; température, 16°; pression barométrique, 759 mm. ; soit en centièmes, trouvé : (I) C, 45.73; (II) C, 45.83; H, 8.53; N, 27.54 — calculé pour C⁶H¹³O²N³ : C, 45.25; H, 8.17; N, 27.04.

α-Éthoxybutanone C³H⁵O-CH²-CO-CH²-CH³. — La réaction de l'iodeure d'éthylmagnésium sur l'éthoxyacétonitrile fournit l'éthoxybutanone avec un rendement voisin de 70 0/0 du rendement théorique. Comme l'éthoxyacétone, elle se combine, avec énergie, avec le bisulfite de sodium en solution aqueuse, et le dérivé bisulfite formé n'est pas dissocié par épuisement à l'éther.

L'éthoxybutanone est un liquide incolore au moment de la distillation, mais qui jaunit légèrement au contact de l'air et s'altère

assez rapidement en prenant une réaction acide. Elle bout à 55° sous 24 mm., à 62°,5 sous 33 mm. et à 146° sous 764 mm. Elle est assez soluble dans l'eau et le carbonate de potassium la précipite de sa solution aqueuse. $D_4^{16} = 0.914$.

Elle réduit l'oxyde d'argent en solution ammoniacale.

Combustion. — Substance, 0^{gr},2078; CO² 0^{gr},4705; H²O, 0^{gr},1908; soit en centièmes, trouvé : C, 61.75; H, 10.20 — calculé pour C⁶H¹²O² : C, 62.15; H, 10.34.

Semicarbazone $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2 > \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Elle a été préparée comme la précédente; elle se dépose par refroidissement de sa solution dans un mélange chaud de benzène et d'éther de pétrole en aiguilles fondant à 87°.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},1237; volume d'azote, 26^{cm}³,5; température, 16°; hauteur barométrique, 756 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 24.83 — calculé pour C⁷H¹⁵O²N³ : N, 24.27.

α-Éthoxypentanone C³H⁵O-CH²-CO-C³H⁷. — L'α-éthoxypentanone, préparée en faisant réagir l'iodure ou le chlorure de *n*-propylmagnésium sur l'éthoxyacétonitrile, est un liquide mobile, d'odeur particulière, incolore au moment de sa préparation, qui bout à 60° sous 11 mm., à 64-65° sous 17 mm. et à 164-165° sous la pression ordinaire. Elle est peu soluble dans l'eau, miscible, en produisant un échauffement, avec une solution aqueuse de bisulfite de sodium; elle réduit l'oxyde d'argent en solution ammoniacale. $D_4^{16} = 0.9218$.

Combustion. — Substance 0^{gr},3637; CO² 0^{gr},8543; H²O 0^{gr},3480; soit en centièmes, trouvé : C, 64.06 H, 10.63 — calculé pour C⁷H¹⁴O² : C, 64.61; H, 10.76.

Semicarbazone $\text{C}^3\text{H}^5\text{OCH}^2 > \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Elle se forme instantanément par le procédé déjà décrit; elle cristallise de l'alcool aqueux en fines paillettes fondant à 87°.

Dosage d'azote. — Substance 0^{gr},1056; volume d'azote 21^{cm}³,5; température 24°; pression barométrique 758 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 22.57 — calculé pour C⁸H¹⁷O²N³ : N, 22.43.

α-Éthoxyméthylpentanone C³H⁵O-CH²-CO-CH²-CH< $\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — En condensant le bromure d'isobutylmagnésium, avec l'éthoxyacétonitrile, on obtient en éthoxyméthylpentanone 40 0/0 du rende-

ment théorique. Cette cétone est liquide, un peu huileuse; elle bout à 67°,5-68°,5 sous 14 mm. à 73-74° sous 20 mm. Elle est peu soluble dans l'eau et s'altère à la longue en devenant acide. $D_4^{16} = 0,8912$.

Combustion. — Substance 0^{gr},2073; CO² 0^{gr},5085; H²O 0^{gr},2095; soit en centièmes, trouvé: C, 66.89; H, 11.22 — calculé pour C⁸H¹⁶O²: C, 66.66; H, 11.11.

Semicarbazone $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2 \\ (\text{iso}) \text{C}^3\text{H}^9 \end{matrix} > \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Elle cristallise dans l'alcool absolu en petites aiguilles fondant à 119°.

Dosage d'azote. — Substance 0^{gr},1629; volume d'azote 31 cc.; température 22°; hauteur barométrique 762 mm.; soit en centièmes, trouvé: N, 21.45 — calculé pour C⁹H¹⁸O²N²: N, 20.89.

α-Ethoxyméthylhexanone $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$.

— Le bromure d'isoamylmagnésium réagit énergiquement sur l'éthoxyacétonitrile; mais il y a toujours production de matières goudroneuses azotées qui abaissent le rendement en cétone au tiers du rendement théorique. L'α-éthoxyméthylhexanone ne se dissout pas dans une liqueur aqueuse de bisulfite de sodium, et, pour la purifier complètement des matières azotées qui l'accompagnent après une première distillation, il faut la faire bouillir pendant plusieurs heures avec l'acide sulfurique au 1/10.

La cétone pure est un liquide assez mobile, un peu jaune, d'odeur particulière; elle bout à 92°,5 sous 18 mm. et à 88° sous 13 mm.; elle s'altère rapidement.

Combustion. — Substance 0^{gr},1512; CO², 0^{gr},3807; H²O, 0^{gr},1565; soit en centièmes, trouvé: C, 68.66; H, 11.50 — calculé pour C⁹H¹⁸O²: C, 68.35; H, 11.39.

Semicarbazone $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2 \\ (\text{iso}) \text{C}^3\text{H}^{11} \end{matrix} > \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Cette semicarbazone se dépose de l'alcool aqueux en fins cristaux fondant à 89°.

Dosage d'azote. — Substance 0^{gr},1073; volume d'azote 19 cc.; température 23°; hauteur barométrique 759^{mm},5; soit en centièmes, trouvé: N, 19.72 — calculé pour C¹⁰H²¹O²N²: N, 19.53.

α-Ethoxyacétophénone $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^5$. — Dans le but de préparer une éthoxycétone appartenant à la série aromatique, j'ai fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'éthoxyacétonitrile.

La réaction s'effectue dans d'assez bonnes conditions ; mais la purification de l'éthoxyacétophénone par distillation ne permet pas de la priver complètement du diphenyle, formé accessoirement dans l'action du bromobenzène sur le magnésium ; l'insolubilité complète de cette cétone dans l'eau, en présence du bisulfite de sodium et la difficulté de l'hydrolyse de sa semicarbazone sont, d'autre part, un obstacle pour l'élimination de cette impureté.

L'éthoxyacétophénone obtenue est un liquide légèrement coloré, présentant faiblement l'odeur du diphenyle, bouillant à 134-136° sous 21 mm.

Combustion. — Substance 0^{gr},4361 ; CO² 1^{gr},1906 ; H²O 0^{gr},2886 ; soit en centièmes, trouvé : C, 74.45 (1) ; H, 7.35 — calculé pour C¹⁰H¹²O² ; C, 73.17 ; H, 7.31.

L'éthoxyacétophénone se combine facilement à l'hydroxylamine et à la semicarbazide.

Oxime $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2 \searrow \text{C}=\text{NOH}$. — Une solution hydroalcoolique d'éthoxyacétophénone (1 mol.) et de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol.) est additionnée peu à peu d'un léger excès de bicarbonate de potassium ; après une journée de contact à froid, on chauffe au bain-marie pendant quelques heures. Après élimination de l'alcool, extraction du résidu à l'éther et évaporation de la solution éthérée, on obtient une huile épaisse qui cristallise lentement. On essore le produit sur une plaque de porcelaine poreuse, puis on le purifie par dissolution dans l'éther de pétrole bouillant : celui-ci abandonne par refroidissement des prismes durs fondant à 55°.

Dosage d'azote. — Substance 0^{gr},2261 ; volume d'azote 16^{cc},4 ; température 22° ; hauteur barométrique 757 mm. ; soit en centièmes, trouvé : N, 8.12 — calculé pour C¹⁰H¹²O²N : N, 7.82.

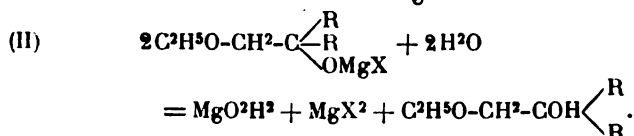
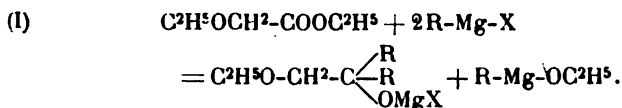
Semicarbazone $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2 \searrow \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Elle se forme rapidement, comme les précédentes, en solution aqueuse ; on la purifie par cristallisation dans le benzène bouillant ; elle fond à 128°.

Dosage d'azote. — Substance 0^{gr},1616 ; volume d'azote 26^{cc},9 ; température 22° ; hauteur barométrique 761^{mm},5 ; soit en centièmes, trouvé : N, 18.73 — calculé pour C¹¹H¹⁵O²N³ : N, 19.

1) Le diphenyle contient pour 100 : C, 93.76 ; H, 6.24.

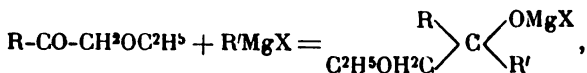
N° 54. — Action des dérivés organomagnésiens sur les cétones α -éthoxylées. — Synthèses de monoéthers-oxydes de glycols primaires-tertiaires ; par M. Marcel SOMMELET.

Les éthers-oxydes éthyliques dérivés des glycols analogues au glycol isobutylénique $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{COH-CH}_2\text{OH}$ résultent de l'action des dérivés organomagnésiens sur l'éther éthoxyacétique (1). Leur production s'effectue conformément au *processus* suivant :

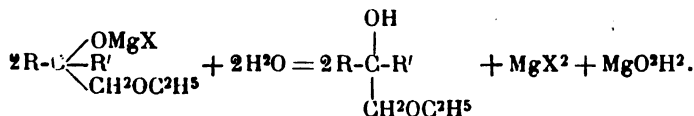


Au point de vue pratique, il n'y a pas de différence sensible entre la manière de réagir de l'éthoxyacétate et celle d'un éther-sel quelconque à fonction simple.

Préparation des éthers-oxydes $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix} > \text{COH-CH}_2\text{OC}^2\text{H}_5$. — Il en est de même pour les éthoxyméthylcétones, dont la préparation a été décrite dans le précédent mémoire ; celles-ci se comportent vis-à-vis des réactifs organomagnésiens de la même façon que les cétones à fonction simple. Quand on met en présence d'un composé magnésien en solution étherée une α -éthoxycétone, elle s'y combine pour donner une sorte d'alcoolate :



puis, sous l'influence de l'eau, cet alcoolate est détruit avec mise en liberté de l'alcool tertiaire dont il dérive.



(1) Quelque temps avant la publication de ces expériences (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 34, 1904, p. 300). M. PALOMAA (*Chem. Zeit.*, t. 28, janvier 1904, p. 20) annonçait qu'il avait fait réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le méthoxyacétate d'éthyle.

Méthyléthyléthoxyméthylcarbinol [éthoxy-1-méthyl-2-butanol-2]
 $\text{C}^2\text{H}_5\text{-COH-CH}^2\text{OC}^2\text{H}_5$
 CH_3 — Dans une solution étherée de

bromure d'éthylmagnésium obtenue en dissolvant 6 gr. de magnésium au moyen de 18 gr. de bromure d'éthyle en présence de 60 cc. d'éther anhydre, on fait tomber goutte à goutte, en refroidissant, 20 gr. d'éthoxypropanone. L'action est énergique, et, si l'on cesse de refroidir, elle devient plus vive et l'on peut constater qu'en même temps se produit un dégagement gazeux : le gaz recueilli contient de l'éthylène. Quand l'addition de l'éthoxyacétone est complète, on chauffe au bain-marie pendant une heure. Après refroidissement, la solution étherée du dérivé magnésien de l'alcool tertiaire est versée sur la glace pilée, ce qui détermine la précipitation de magnésie hydratée ; on dissout cette dernière par la quantité convenable d'acide sulfurique au dixième, puis la totalité du liquide est distillée à la vapeur d'eau : le distillat, d'abord formé de deux couches devient rapidement homogène ; on arrête l'opération quand l'eau n'entraîne plus de produit séparable par le carbonate de potassium. La solution aqueuse contient de l'oxyde d'éthyle, l'alcool tertiaire cherché et l'éthoxyacétone qui n'a pas réagi ; saturée par le carbonate de potassium, elle abandonne le mélange de ces trois composés qui forme une couche surnageante. On le recueille et, pour le débarrasser de l'éthoxyacétone, on l'agite à deux reprises avec une solution aqueuse concentrée de bisulfite de sodium ; après lavage à l'eau, et dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, on soumet à la rectification. Après élimination de l'éther, la température s'élève rapidement et le liquide restant passe à la distillation entre 145 et 149° ; cette fraction est sensiblement pure, et, rectifiée une deuxième fois, elle bout à 148-149° sous 763 mm. L'éthoxyméthylbutanol est un liquide mobile, assez soluble dans l'eau. $D_{40}^{16,5} = 0,8825$.

Combustion. — Substance 0^{gr},2486 ; CO² 0^{gr},5743 ; H²O 0^{gr},5697 ; soit en centièmes, trouvé : C, 63.08 ; H, 12.05 — calculé pour C⁷H¹⁶O² : C, 63.63 ; H, 12.12.

Méthylpropyléthoxyméthylcarbinol [éthoxy-1-méthyl-2-pentanol-2]
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COH-CH}^2\text{OC}^2\text{H}_5$
 CH_3 — On obtient ce carbi-

nol en remplaçant dans l'opération précédente le bromure d'éthylmagnésium par le chlorure ou l'iodure de propylmagnésium ; ses

Combustion.—Substance 0^{gr},2950; CO² 0^{gr},7054; H²O 0^{gr},3209; soit en centièmes, trouvé; C, 65.21; H, 12.08 — calculé pour C⁸H¹⁸O³: C, 65.75; H, 12.32.

réagir le chlorure de propylmagnésium sur l'éthoxybutanone. C'est un liquide incolore, mobile, bouillant à 182-183° sous la pression ordinaire et à 77° sous 13-14 mm. $D_{4}^{16,5} = 0,8786$.

Combustion.—Substance 0^{gr},2467; CO² 0^{gr},6084; H²O 0^{gr},2779; soit en centièmes, trouvé: C, 67.25; H, 12.51 — calculé pour C¹⁰H¹⁰O³: C, 67.50; H, 12.50.

taire a été préparé par deux réactions métamériques : en faisant agir le chlorure d'isobutylmagnésium sur l'éthoxybutanone et le bromure d'éthylmagnésium sur l'éthoxyméthylhexanone. Des deux procédés, le premier est le meilleur ; en effet, la solubilité de l'éthoxybutanone dans une solution aqueuse de bisulfite de sodium permet une purification facile de l'alcool tertiaire, tandis que l'éthoxyméthylhexanone ne se dissout pas dans ces conditions.

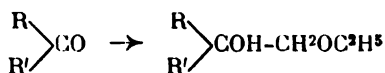
L'éthoxyéthylméthylpentanol est un liquide incolore, un peu huileux, bouillant à 97° sous 26 mm. et à 93° sous 22 mm. $D_{20}^{20} = 0.8731$.

Combustion. — Substance, 0^{gr},2208; CO², 0^{gr},5609; H²O, 0^{gr},2568; soit en centièmes, trouvé : C, 69.28; H, 12.92 — calculé pour C¹⁰H²²O² : C, 68.96; H, 12.64.

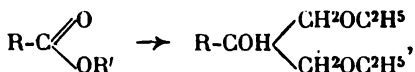
N° 55. — Condensation des cétones et des éthers-sels avec les éthers-oxydes chlorométhyliques. Synthèses de monoéthers-oxydes de glycols primaires-tertiaires et de diéthers-oxydes de triols 1.2.3; par M. Marcel SOMMELET.

Les divers procédés, indiqués précédemment pour l'obtention d'alcools tertiaires α -éthoxylés, mettent en œuvre, comme matières

premières, des composés dans la molécule desquels figure le complexe $-\text{CO}-\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$, et la portion ajoutée dans la transformation est uniquement hydrocarbonée. Y avait-t-il lieu de penser que l'on pouvait fixer le reste $-\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ sur une molécule carbonylée ? La facilité d'obtention du corps $\text{ClCH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ incitait à donner une réponse à cette question ; car, si cet éther-oxyde halogéné pouvait entrer en réaction avec un métal convenablement choisi et donner une combinaison $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}-\text{CH}^2-\text{M}-\text{Cl}$, analogue aux sels halogénés d'alcoylmagnésium, les substances carbonylées, telles que les aldéhydes et les cétones, devenaient le facile point de départ des alcools α -éthoxylés. La réponse a été affirmative, au moins partiellement, et il a été possible, au départ de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle, et de cétones ou d'éthers-sels, d'obtenir les deux transformations suivantes :



et



très voisines de celles qu'effectuent les dérivés organomagnésiens mixtes.

Tous les essais tentés en vue de préparer un dérivé organométallique vrai, où la partie organique eût été $\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$, sont restés sans résultat ; des réactifs métalliques utilisés dans ces expériences, les uns, comme le zinc, le couple zinc-cuivre, provoquent une décomposition énergique de l'éther-oxyde chloré ; les autres, comme le magnésium et le cadmium, ne donnent pas lieu à une réaction appréciable. Comme il était possible que le zinc formât, au premier moment, le composé $\text{Cl}-\text{Zn}-\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$, je cherchai à le produire, à l'état naissant, au voisinage immédiat des corps sur lesquels son action devait être étudiée, en ajoutant peu à peu le zinc au mélange de l'éther-oxyde chloré et d'un composé carbonylé. Plusieurs expériences ont été effectuées de cette manière, avec l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétophénone, la menthone, l'éther acétique, d'une part, et l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle d'autre part, les deux corps à condenser étant soit seuls, soit dissous dans l'oxyde d'éthyle ou le benzène : on utilisait, comme agent de condensation, le zinc ou le couple zinc-cuivre. Mais, dans aucun cas, les résultats ne furent pleinement satisfaisants, et, si

l'on pouvait isoler une petite quantité de composé distillable, d'ailleurs sans point fixe, la majeure partie du produit de réaction consistait en une masse résineuse jaunâtre incristallisable.

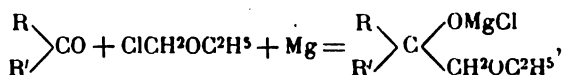
Ces insuccès conduisaient à rejeter l'emploi du zinc et à rendre le magnésium utilisable pour ces condensations en l'*activant* par un agent convenable : l'iode, le brome, le gaz chlorhydrique, l'eau provoquent une faible ébullition quand on les ajoute, en petite quantité, à une solution éthérée de méthylhexylcétone et d'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle, en présence de magnésium, mais la réaction ainsi amorcée ne se poursuit pas ; le chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium ont des effets semblables ; par contre, si l'on utilise le chlorure mercurique, même à la dose de quelques décigrammes, une ébullition assez vive se produit et le magnésium entre peu à peu en dissolution. Cette mise en train de la réaction semble due à la formation d'un amalgame de magnésium apte à déterminer la combinaison dont le métal non amalgamé est capable d'entretenir le cours. On remarque, en effet, que, dès l'addition du chlorure mercurique, avant que l'attaque du magnésium ait eu lieu, celui-ci se recouvre d'un enduit noir de mercure métallique, et de plus si, la réaction une fois amorcée, on ajoute du magnésium brillant, celui-ci est attaqué avec la même énergie que le premier.

L'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle n'est pas seul capable de produire cette condensation ; on obtient des résultats identiques en utilisant les éthers-oxydes chlorés qui en dérivent par remplacement du groupe $O.C^2H^5$ par les complexes monovalents OCH^3 , OC^3H_7 , $OC^4H_9(i)$, $OC^5H_{11}(i)$; parmi les éthers-oxydes renfermant un halogène autre que le chlore, on n'a examiné que le cas de l'oxyde méthyle et d'éthyle bromé $BrCH^3-OC^2H^5$, mais les transformations auxquelles il donne lieu se produisent avec une assez grande violence et conduisent à des liquides visqueux indistillables.

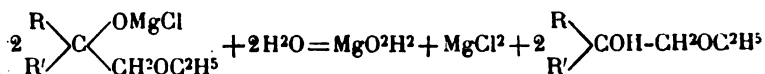
Parmi les produits organiques carbonylés, à fonction simple, seuls quelques cétones et quelques éthers-sels peuvent, sous l'action des éthers-oxydes halogénés, donner naissance à des corps à fonction alcoolique tertiaire ; malgré de nombreux essais, effectués dans les conditions les plus variées, on n'a pas encore pu soumettre les aldéhydes à une transformation équivalente.

Au point de vue théorique, la réaction peut être formulée de la même façon que pour les dérivés organomagnésiens : dans la première phase, lors de la condensation elle-même, il y aurait, pour une cétone, union de ses éléments à 1 at. de magnésium et à

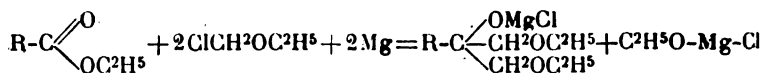
1 mol. d'éther-oxyde chloré, avec formation d'un alcoolate :



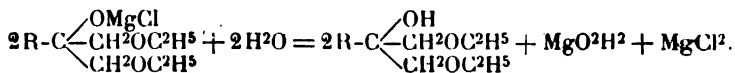
dans la deuxième phase, lors de l'intervention de l'eau, cet alcoolate serait décomposé avec libération d'un alcool tertiaire éthoxylé :



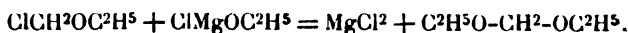
S'il s'agit d'un éther-sel, les équations théoriques sont comparables aux précédentes : dans la première partie de la réaction, 2 at. de magnésium, 2 mol. d'éther-oxyde chloré et 1 mol. d'éther-sel entreraient en jeu :



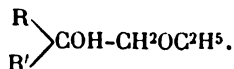
dans la deuxième partie, l'eau provoquerait la décomposition de l'alcoolate magnésien formé tout d'abord :



L'alcool final est le diéther-oxyde d'un alcool trivalent, deux fois primaire et une fois tertiaire, à côté duquel on trouve toujours, comme produit accessoire, le formal $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{OR} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$ correspondant à l'éther-oxyde halogéné $\text{ClCH}_2\text{-OR}$: il est vraisemblable que cet acétal doit sa formation à l'action de l'éther-oxyde halogéné sur l'alcoolate chloromagnésien qui apparaît au cours de la condensation :



A. — Transformation des cétones en alcools tertiaires

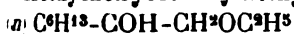


L'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle, en présence de magnésium activé par le chlorure mercurique, se condense facilement

avec la méthylhexylcétone, la méthylheptylcétone, la méthylno-nylcétone ; mais, quand on s'adresse aux cétones à faible poids moléculaire, comme l'acétone ordinaire, la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, la réaction s'effectue mollement et la faible proportion formée d'alcool tertiaire éthoxylé ne permet pas de l'isoler à l'état de pureté. Parmi les cétones de la série aromatique, seule l'acétophénone a fait l'objet de quelques essais, ils n'ont donné aucun résultat appréciable.

La réaction, appliquée aux trois premières cétones, quoique s'effectuant avec régularité, n'est pas simple et le produit cherché ne peut être obtenu tout à fait pur qu'après des distillations répétées. Le mode opératoire a été varié en vue de diminuer l'importance des réactions parasites, mais ces dernières n'ont pas encore pu être évitées : de sorte que les rendements en dérivé alcoolique tertiaire sont parfois faibles.

Méthylhexyléthoxyméthylcarbinol (éthoxy-1-méthyl-2-octanol-2)



. — Dix essais de condensation de la

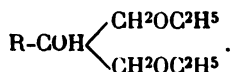
méthylhexylcétone avec l'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle ont été exécutés : le mode opératoire suivant correspond au plus avantageux.

Dans un ballon de 1 l., disposé à reflux et dont le bouchon porte un tube à brome, on met 6 gr. de magnésium en tournure, 60 cc. d'éther sec, 24 gr. d'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle, et une pincée de chlorure mercurique, puis, par le tube à brome, on fait tomber 1 à 2 cc. de méthylhexylcétone. Après quelque temps de contact à froid, une vive ébullition se déclare ; on la modère par addition d'éther et refroidissement ; quand elle est devenue régulière, on l'entretient en ajoutant goutte à goutte la cétone (32 gr.), ce qui exige environ une heure ; de temps en temps, on verse par le haut du réfrigérant de petites quantités d'éther sec, de façon que la quantité totale soit de 300 cc. environ. Le produit de la réaction est une huile colorée en gris ; on le décompose en le versant sur la glace pilée qui détermine une abondante précipitation de magnésie hydratée ; on dissout celle-ci au moyen d'acide sulfurique au dixième, et il ne reste, en suspension dans le liquide, que des flocons noirâtres de mercure métallique et quelques fragments de magnésium. La couche éthérée surnageante est décantée, lavée à l'acide sulfurique dilué, à l'eau, puis évaporée ; elle laisse un extrait huileux jaunâtre qu'on entraîne à la vapeur d'eau ;

trois opérations ont permis, après deux nouveaux fractionnements, d'isoler l'alcool tertiaire tout à fait pur : c'est un liquide incolore, légèrement huileux, à odeur faible, bouillant à 152-153° sous 19 mm. $D_{44}^{20} = 0.8623$.

Combustion. — Substance, 0^{gr},2232 ; CO², 0^{gr},5986 ; H²O, 0^{gr},2601 ; soit en centièmes, trouvé : C, 73.14 ; H, 12.94 — calculé pour C¹⁴H³⁰O² : C, 73.04 ; H, 13.04.

B. — Transformation des éthers-sels en diéthers-oxydes



Les éthers-oxydes méthyliques chlorés réagissent, sur les éthers-sels en solution étherée, en présence de magnésium activé au moyen du chlorure mercurique, avec une très grande netteté. La transformation ainsi effectuée est entièrement comparable à celle que réalisent dans les mêmes conditions les dérivés organoinmétalliques mixtes du magnésium, et l'on obtient des alcools tertiaires où les 2 at. de carbone, fixés au carbone du carboxyle primitif, portent chacun un reste oxyalcoylé. Leur formule générale est

donc $\text{R-COH} \begin{cases} \text{CH}^2\text{OR}' \\ \text{CH}^2\text{OR}' \end{cases}$. La réaction donne les meilleurs résultats

avec les éthers-sels à poids moléculaire un peu élevé : les éthers formiques, dans quelque condition que ce soit, n'ont pas réagi ; l'éther acétique se transforme très peu ; ce n'est qu'à partir de l'éther propionique que la réaction se comporte de façon régulière et, à mesure qu'on s'élève dans la série, les rendements obtenus augmentent. Un terme, cependant, a longtemps semblé faire exception : c'est l'œnanthate d'éthyle. Alors que ses homologues, le caproate et le pèlargonate d'éthyle, conduisaient facilement au produit attendu normalement, lui seul fournissait un produit non défini, à point d'ébullition comparativement trop élevé et que la distillation fractionnée ne permettait pas de résoudre en produits bien individualisés. On chercha alors à modifier les conditions de la réaction en vue de limiter, en quelque sorte, la condensation ; le résultat fut rapidement atteint et le procédé ainsi élaboré se montra, par la suite, comme étant le meilleur pour tous les cas.

On a examiné, pour la série grasse, un seul éther-sel d'acide non saturé, l'éther undécylénique : il s'est comporté normalement.

Dans la série aromatique, l'éther benzoïque, l'éther cinnamique n'ont donné aucun résultat appréciable. Ce cas est à rapprocher de celui du formiate d'éthyle et il semble résulter de là que la facilité de la réaction est en relation directe avec la nature chimique du reste fixé au carboxyle.

Différents éthers-oxydes méthyliques chlorés ont été expérimentés : oxydes de chlorométhyle et d'éthyle, de propyle, d'isobutyle, d'isoamyle. On obtient avec chacun d'eux de bons résultats, si l'on s'adresse à un éther-sel dérivé de l'alcool correspondant.

Diéthylène de l'éthylglycérine $C^*H^5-COH \begin{matrix} \text{CH}^*OC^*H^5 \\ \text{CH}^*OC^*H^5 \end{matrix}$. — Dans un ballon disposé à reflux et dont le bouchon est muni d'un tube à brome, on met 12 gr. de magnésium en tournure, puis une pincée de chlorure mercurique, et l'on ajoute en une seule fois 15 cc. d'un mélange à volumes égaux d'éther sec, de propionate d'éthyle et d'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle. On agite vivement, puis on laisse en contact. Au bout de quelque temps, une vive réaction se déclare avec un échauffement considérable; on ajoute alors 15 cc. d'éther, puis peu à peu de nouvelles proportions de propionate d'éthyle, jusqu'à ce qu'on en ait employé 51 gr.; en général, si les additions sont faites avec ménagement, le refroidissement qui en résulte n'est pas trop considérable et la réaction se poursuit. Si, par hasard, elle s'arrête, il suffit d'ajouter quelques centimètres cubes de l'éther-oxyde chloré pour la provoquer à nouveau. Dès que la totalité du propionate d'éthyle a été ajoutée, on fait tomber goutte à goutte dans le mélange, par le tube à brome, 90 gr. d'oxyde de chlorométhyle et d'éthyle. En faisant tomber une goutte par seconde, la réaction est tout à fait régulière et l'on aura plus, dès lors, à intervenir que pour ajouter de temps en temps par 10 ou 15 cc. une quantité totale de 100 cc. environ d'éther ordinaire sec.

Au moment où commence l'addition faite goutte à goutte de l'éther-oxyde chloré, le liquide baignant le magnésium est limpide et possède une teinte grise caractéristique. Il conserve pendant quelque temps cet aspect et ne le modifie que vers l'addition de la deuxième moitié de l'éther halogéné; on remarque alors un dépôt blanc qui adhère aux parois du ballon quand on agite et qui se forme au sein même du liquide quand on fait une addition d'éther ordinaire. Avec le temps, la quantité de ce dépôt augmente et;

vers la fin de la réaction, le mélange, primitivement liquide, a fait place à une bouillie grise.

Pendant toute la durée de l'opération, la température reste assez élevée, voisine de 40° et l'éther reflue vivement, ce qui exige l'emploi d'un réfrigérant à grand débit. Quand le mélange est refroidi, on laisse en contact pendant une nuit; il n'en résulte pas de changement appréciable. Le contenu du ballon, qui présente encore assez fortement l'odeur de l'éther-oxyde chloré, est versé peu à peu dans une capsule de porcelaine contenant 500 gr. de glace pilée et 300 gr. d'eau. La décomposition du dérivé magnésien se produit avec dépôt de flocons blancs de magnésie hydratée; une partie de cette dernière entre en dissolution sous l'influence de l'acide chlorhydrique, provenant de la décomposition, par l'eau, de l'éther-oxyde chloré restant. On complète ensuite la dissolution de la magnésie au moyen d'acide sulfurique au dixième. Il reste 12^{gr},50 de magnésium non dissous et des flocons noirs de mercure métallique restent en suspension dans le liquide.

La liqueur, faiblement acide, est alors débarrassée, par décantation, de la couche étherée, la partie aqueuse est épuisée à deux reprises à l'éther et toutes les liqueurs étherées réunies sont lavées à l'acide sulfurique dilué, à l'eau, puis évaporées. Le résidu, formé d'une huile un peu jaune, contient, avec le produit de la réaction, un excès notable de propionate d'éthyle; pour l'éliminer, on le saponifie par une ébullition d'une heure avec une solution de 28 gr. de potasse dans 56 gr. d'alcool. On chasse ensuite l'alcool par distillation au bain-marie; il passe mélangé de formal diéthylique. Le résidu de la distillation, encore chaud, est additionné de 500 cc. d'eau distillée et l'on agite; après repos, une huile surnage, on la recueille au moyen d'éther et, après lavages, dessiccation et évaporation de la solution étherée, on rectifie dans le vide le résidu qu'elle abandonne.

En distillant le produit brut de deux opérations semblables à la précédente, on obtient, sous 22 mm., quelques gouttes avant 90°, puis la plus grande partie pesant 35 gr. de 90° à 113°. Cette fraction contient le produit cherché qu'elle fournit tout à fait pur (20 gr.), après deux nouveaux fractionnements, et bouillant à 84-86° sous 20 mm. et 195° (corr.) sous 765 mm. $D_4^{16,5} = 0,9503$.

Le résidu de la première distillation ne fournit aucun produit défini.

L'analyse a fourni les résultats suivants: Substance 0^{gr},1995;
SOC. CHIM., 4^e SÉR., T. I, 1907. — Mémoires.

CO_2 , $0^{\text{sr}}, 4476$; H_2O , $0^{\text{sr}}, 2097$; soit en centièmes, trouvé : C, 61.19; H, 11.67 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{O}^3$: C, 61.36; H, 11.36.

Diéthylène de la propylglycérine $\text{C}^3\text{H}_7\text{-COH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{OC}^3\text{H}_5 \\ \text{CH}^2\text{OC}^3\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ —

Le mode de condensation du butyrate d'éthyle avec l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle est calqué sur le précédent; il en est de même pour tous les diéthers-oxydes décrits ultérieurement.

145 gr. de butyrate d'éthyle ont fourni 100 gr. environ de produit brut, d'où l'on a retiré par fractionnement dans le vide 50 gr. bouillant à $102-113^\circ$ sous 22 mm. et 38 gr. bouillant à $113-190^\circ$. La portion $102-113^\circ$ (surtout $108-110^\circ$) représente la diéthylène cherchée, à peu près pure; la portion $113-190^\circ$ fractionnée à nouveau, d'abord dans le vide, puis à la pression ordinaire, permet d'en retrouver 16 gr.

Cette diéthylène est un liquide incolore, un peu huileux, à odeur faible d'alcool tertiaire, bouillant à 97° sous 16 mm. et à 210° sous la pression ordinaire. $D_4^{16.5} = 0,9195$.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance $0^{\text{sr}}, 3083$; CO_2 , $0^{\text{sr}}, 7117$; H_2O , $0^{\text{sr}}, 3275$; soit en centièmes, trouvé : C, 62.95; H, 11.80 — calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{22}\text{O}^3$: C, 63.15; H, 11.57.

Diéthylène de l'isobutylglycérine (i) $\text{C}^4\text{H}_9\text{-COH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{OC}^3\text{H}_5 \\ \text{CH}^2\text{OC}^3\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ —

Elle se forme à partir de l'isovalérate d'éthyle avec un rendement de 35 0/0 environ du poids de l'éther-sel. C'est un liquide incolore d'odeur faible, bouillant à $111-112^\circ$ sous 23 mm., à 215° sous la pression ordinaire. $D_4^{16.5} = 0,9077$.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance $0^{\text{sr}}, 1539$; CO_2 , $0^{\text{sr}}, 3650$; H_2O , $0^{\text{sr}}, 1702$; soit en centièmes, trouvé : C, 64.68; H, 12.2 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{24}\text{O}^3$: C, 64.70; H, 11.76.

Dipropylène de l'isobutylglycérine (i) $\text{C}^4\text{H}_9\text{-COH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{OC}^3\text{H}_7 \\ \text{CH}^2\text{OC}^3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ —

La condensation a été effectuée au départ de l'isovalérate de propyle et de l'oxyde de chlorométhyle et de propyle.

Le produit brut, soumis au fractionnement, a permis d'isoler de l'alcool propylique, du formol dipropylique, puis la dipropylène cherchée; cette dernière est une huile incolore bouillant à $139-140^\circ$, sous 22-23 mm. $D_4^{16.5} = 0,8938$.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance $0^{\text{sr}}, 4361$; CO_2 , $1^{\text{sr}}, 0679$; H_2O , $0^{\text{sr}}, 4608$; soit en centièmes, trouvé : C, 66.78; H, 11.74 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{28}\text{O}^3$: C, 67.24; H, 12.06.

Diisobutyline de l'isobutylglycérine (i) $C^4H^9-COH < \begin{matrix} CH^3OC^4H^9 \\ CH^3OC^4H^9 \end{matrix}$

— On la prépare en condensant l'isovalérate d'isobutyle avec l'oxyde d'isobutyle et de chlorométhyle. La diisobutyline obtenue est un liquide huileux, à odeur particulière, bouillant à 145-147°, sous 18 mm. $D_4^{16.5} = 0,8766$.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance 0^{gr},2415 ; CO₂, 0^{gr},6113 ; H₂O, 0^{gr},2614 ; soit en centièmes, trouvé : C, 69.03 ; H, 12.48 — calculé pour C¹⁵H³²O₃ : C, 69.23 ; H, 12.30.

Diisoamyline de l'isobutylglycérine (i) $C^4H^9-COH < \begin{matrix} CH^3OC^5H^{11}(i) \\ CH^3OC^5H^{11}(i) \end{matrix}$

— Cet éther-oxyde a été obtenu au moyen de l'isovalérate d'iso-amyle. C'est un liquide incolore, à odeur amylique faible, bouillant à 162°, sous 12 mm. à 178°, sous 25 mm. $D_4^{16.5} = 0,8785$.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance 0^{gr},4432 ; CO₂, 1^{gr},1454 ; H₂O, 0^{gr},4833 ; soit en centièmes, trouvé : C, 70.48 ; H, 12.11 — calculé pour C¹⁷H³⁶O₃ : C, 70.83 ; H, 12.50.

Diéthylène de la n.-amylglycérine $C^5H^{11}-COH < \begin{matrix} CH^3OC^2H^5 \\ CH^3OC^2H^5 \end{matrix}$ —

Le n-caproate d'éthyle se prête particulièrement bien à la condensation avec l'oxyde d'éthyle et de méthyle chloré. En partant de 58 gr. d'éther caproïque, on isole, sous 15 mm, 2 cc. avant 120°, 38 gr. de diéthylène à peu près pure de 120° à 130°, puis 4 gr. de 130° à 142° ; il reste un résidu jaune peu abondant. Quand elle est pure, la diéthylène est une huile incolore, à odeur faible, bouillant à 118-119°, sous 13 mm. $D_4^{16.5} = 0,9029$.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance 0^{gr},2114 ; CO₂, 0^{gr},5108 ; H₂O, 0^{gr},2324 ; soit en centièmes, trouvé : C, 65,99 ; H, 12,23 — calculé pour C¹³H²⁶O₃ : C, 66.05 ; N, 11,92.

Diéthylène de la n.-hexylglycérine (n) $C^6H^{13}-COH < \begin{matrix} CH^3OC^2H^5 \\ CH^3OC^2H^5 \end{matrix}$

— 150 gr. d'éther cœnanthique ont fourni, après condensation : 3 gr. bouillant avant 130° sous 15 mm. ; 76 gr. bouillant à 130-140° sous 15 mm. ; 15 gr. bouillant à 141-175° sous 15 mm.

A la deuxième rectification, la plus grande partie de la fraction 130-140° distille à 135-136° sous la même pression et représente la diéthylène de la n.-hexylglycérine. C'est un liquide huileux, incolore, presque inodore. $D_4^{16.5} = 0,9013$.

L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0^{gr},3355 ;

CO_2 , 0^{sr},8267; H_2O , 0^{sr},3736; soit en centièmes, trouvé: C, 67.20; H, 12.37 — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{22}\text{O}_3$: C, 67.24; H, 12.06.

Diéthylène de la n.-octylglycérine $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{-COH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ —

Cet éther-oxyde, qui a été préparé au moyen du pèlargonate d'éthyle, est une huile, bouillant à 160°, sous 15 mm. $\text{D}_4^{16.5} = 0,8949$.

L'analyse a donné les résultats suivants: Substance 0^{sr},1578; CO_2 , 0^{sr},4000; H_2O , 0^{sr},1813; soit en centièmes, trouvé: C, 69.13; H, 12.76 — calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{32}\text{O}_3$: N, 69,23; H, 12.30.

Diéthylène de la n.-décénylglycérine $(n)\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{-COH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ —

— L'éther undécylénique, condensé avec l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle, fournit cette diéthylène; c'est un liquide huileux, incolore, d'odeur nulle, bouillant à 180°, sous 12 mm. $\text{D}_4^{16.5} = 0.9$.

L'analyse a donné les résultats suivants: Substance, 0^{sr},1942; CO_2 , 0^{sr},5056; H_2O , 0^{sr},2110; soit en centièmes, trouvé: C, 71; H, 12.07 — calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{34}\text{O}_3$: C, 71.32; H, 11.38.

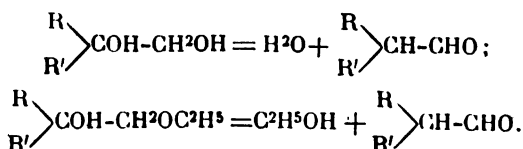
Diéthylène de la benzylglycérine $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-COH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ —

— Cette diéthylène, réalisée au moyen du phénylacétate d'éthyle, est un liquide un peu huileux, bouillant à 174°, sous 14 mm. $\text{D}_4^{16.5} = 1,0091$.

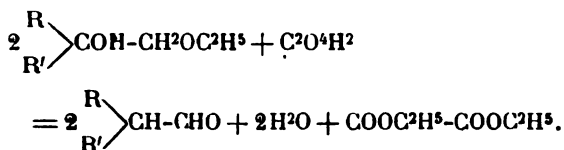
L'analyse a donné les résultats suivants: Substance, 0^{sr},1857; CO_2 , 0^{sr},4817; H_2O , 0^{sr},1576; soit en centièmes, trouvé: C, 70.74; H, 9.42 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}_3$: C, 70.58; H, 9.24.

N° 56. — Synthèses d'aldéhydes saturées dérivant des éthers-oxydes de glycols α ; par M. Marcel SOMMELET.

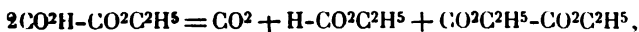
Sous l'influence de divers agents déshydratants, les éthers-oxydes de la fonction primaire des α -glycols primaires-tertiaires subissent une transformation de tous points comparable à celle à laquelle se prêtent, dans des conditions identiques, les α -glycols eux-mêmes. Ces éthers-oxydes perdent 1 mol. de l'alcool qui éthérifie le glycol, de même que le glycol libre peut perdre 1 mol. d'eau, pour passer à l'état d'aldéhydes saturées



Cette décomposition avec perte d'alcool est facile pour les éthers-oxydes à faible poids moléculaire; la distillation en présence d'une solution aqueuse d'un acide minéral suffit déjà à la provoquer; mais, dans presque tous les cas, les résultats sont très avantageux, si l'on emploie comme agents déshydratants, soit l'acide formique cristallisable, soit l'acide oxalique privé de son eau de cristallisation. L'acide oxalique donne toujours lieu à la production d'une certaine quantité d'éther oxalique, que l'on peut facilement caractériser, parmi les produits de la réaction, en le précipitant par l'ammoniaque sous forme d'oxamide, de sorte que la réaction totale doit être formulée



Cependant, si l'on cherche à doser, en le précipitant à l'état d'oxamide, l'éther oxalique formé, on trouve qu'il ne correspond jamais quantitativement à l'éther-oxyde décomposé; ce fait s'explique facilement si l'on tient compte de la présence de l'eau provenant de l'éthérification elle-même et de la température à laquelle le mélange se trouve porté. Un équilibre doit exister entre l'acide oxalique et l'alcool libres d'une part, l'oxalate d'éthyle et l'eau, d'autre part; il est même vraisemblable que l'oxalate acide d'éthyle est un des éléments constitutifs du mélange, car, au cours de la transformation, on observe un dégagement d'anhydride carbonique, et, si l'on distille directement le produit brut de la réaction, le distillat est fortement acide et donne, après élimination de l'aldéhyde entraînée et neutralisation, les réactions de l'acide formique, avec une très grande netteté. Ces deux faits semblent correspondre à la décomposition connue de l'éther oxalique acide



et la présence d'acide formique dans le distillat serait due à la saponification de son éther, saponification provoquée par l'eau qui fait partie du mélange en réaction, et par la température à laquelle celui-ci se trouve porté.

La décomposition des éthers-oxydes $\text{R}^2 = \text{COH-CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$, par l'acide oxalique, se produit le mieux avec ceux qui ont les poids moléculaires les plus faibles, tandis qu'il suffit d'une température

de 110° à 115° maintenue pendant 2 heures pour transformer, presque intégralement, le diméthyléthoxyméthylcarbinol en aldéhyde isobutylique (voir *Bull. Soc. chim.*, 3^e sér., t. 31, p. 300, 1904), il faut un chauffage à 120-125°, d'une durée de 4 à 5 heures, pour faire subir au diisobutyléthoxyméthylcarbinol la transformation équivalente; la décomposition est facilitée par un excès d'acide oxalique et l'on a employé, en général, 2 mol. de ce dernier pour 1 mol. de l'éther-oxyde.

L'emploi de l'acide formique cristallisable complète assez heureusement celui de l'acide oxalique, car il se prête plus facilement que ce dernier à la décomposition des éthers-oxydes à poids moléculaire élevé (1).

Aldéhyde méthyléthylacétique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$. — Préparée au moyen du méthyléthyléthoxyméthylcarbinol et de l'acide oxalique, cette aldéhyde bout vers 90-91° sous la pression ordinaire, après avoir été purifiée par le bisulfite de sodium; Herzig (2) lui attribue comme point d'ébullition 90-92°.

Semicarbazone. — Elle se forme facilement en solution hydroalcoolique; elle fond à 103-105°, après cristallisation d'un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

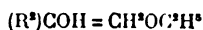
Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},1026; volume d'azote, 27^{cc},4; température, 18°,5; pression barométrique, 744 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 29.96 — calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}_3$, N, 29.37.

Aldéhyde méthylpropylacétique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$. — Cette aldéhyde se forme dans les mêmes conditions que la précédente. Elle bout à 119-121° [à 116°, d'après Lieben et Zeisel (3)].

Semicarbazone. — Elle cristallise facilement par refroidissement de sa solution dans le benzène bouillant et fond alors à 100-102°.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},1126; volume d'azote, 26^{cc},8;

(1) L'étude de la transformation en aldéhydes des éthers-oxydes



symétriques a déjà été faite (*loc. cit.*), je ne décrirai ici que les aldéhydes provenant des éthers-oxydes $\text{RR}^1-\text{COH}-\text{CH}^1\text{OC}^2\text{H}^2$.

(2) *Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 55.

(3) *Mon. f. Ch.*, t. 4, p. 23.

température, 18°; pression barométrique, 748 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 26.93 — calculé pour $C^7H^{15}ON^3$: N, 27.07.

Aldéhyde éthylpropylacétique $\begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ C^3H^7 \end{smallmatrix} > CH-CHO$. — 10 gr. d'éthylpropyléthoxyméthylcarbinol, chauffés pendant 4 heures à 115-120° avec 12 gr. d'acide oxalique, ont permis d'isoler 13^{gr},20 du bisulfite de l'aldéhyde éthylpropylacétique. Ce bisulfite, mis en suspension dans 30 cc. d'eau, est additionné d'éther, puis, peu à peu, en agitant, d'un léger excès de soude aqueuse au 1/20°. L'éther décanté, séché, puis évaporé, laisse l'aldéhyde qui bout entièrement à 140-141°. C'est un liquide d'odeur suffocante. Elle se combine à la semicarbazide, en donnant un produit qui reste sous forme visqueuse.

Combustion. — Substance, 0^{gr},1610; CO^2 , 0^{gr},4382; H^2O , 0^{gr},1747; soit en centièmes, trouvé : C, 74.22; H, 12.05 — calculé pour $C^7H^{14}O$: C, 73.68; H, 12.28.

Éthylisobutylacétaldéhyde $\begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ C^4H^9 \end{smallmatrix} > CH-CHO$ (1). — La préparation et les rendements sont les mêmes que pour la précédente opération. L'aldéhyde obtenue bout à 154-155°; son odeur est très voisine de celle de son isomère, la dipropylacétaldéhyde. L'analyse a donné les résultats suivants : Substance 0^{gr},2110; CO^2 , 0^{gr},5813; H^2O , 0^{gr},2362; soit en centièmes, trouvé : C, 75.13; H, 12.43 — calculé pour $C^8H^{16}O$: C, 75; H, 12.5.

Semicarbazone. — Après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, elle fond à 97°-98°₅, en suintant légèrement. Le dosage d'azote a donné les résultats suivants : Substance, 0^{gr},0898; volume d'azote, 17^{cc},7; température, 14°₅; pression barométrique, 749 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 22.57 — calculé pour $C^9H^{19}ON^3$: N, 22.70.

Méthylhexylacétaldéhyde $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^6H^{13} \end{smallmatrix} > CH-CHO$. — On fait bouillir, à reflux, pendant 4 heures, 10 gr. de méthylhexyléthoxyméthylcarbinol avec 15 gr. d'acide formique cristallisable; après refroidissement, on ajoute de l'eau, on neutralise par le bicarbonate de potassium et l'on épuise à l'éther. L'éther est évaporé, puis le produit résultant est agité pendant 1 heure avec 15 cc. d'une solution de bisulfite de sodium à 50 gr. pour 100 cc. Il y a rapidement prise en une masse solide que l'on fluidifie en ajoutant une quantité

d'eau convenable; on essore, puis on lave à l'alcool et à l'éther le bisulfite, qui, après dessiccation à l'air, pèse environ 10 gr. Le liquide passé à l'essorage est formé d'une couche aqueuse contenant une faible quantité d'aldéhyde en solution bisulfite et une couche huileuse faible, qui représente l'alcool tertiaire non transformé. Le dérivé bisulfite, délayé dans l'eau en présence d'éther, est décomposé, à la façon déjà mentionnée, à froid par une solution de soude diluée. L'aldéhyde obtenue bout à 82-83° sous 20 mm. L'analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2284; CO₂, 0^{gr},6392; H₂O, 0^{gr},2609; soit en centièmes, trouvé : C, 76.05; H, 12.67 — calculé pour C⁹H¹⁶O : C, 76.32; H, 12.69.

Semicarbazone. — Elle se forme rapidement en solution hydroalcoolique; après cristallisation dans l'éther de pétrole, elle fond à 78-80° avec léger suintement depuis 76°.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},1018; volume d'azote, 18^{cc},9; température, 16°; pression barométrique, 747 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 21.18 — calculé pour C¹⁰H²¹ON₃ : N, 21.10.

Méthylheptylacétaldéhyde $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_3 > \text{CH-CHO}$. — Sa préparation est calquée sur la précédente : 10 gr. d'alcool ont conduit à 10^{gr},30 de dérivé bisulfite de la méthylheptylacétaldéhyde. La méthylheptylacétaldéhyde est un liquide incolore d'odeur agréable, bouillant à 95-97° sous 11 mm. [105-106° sous 20 mm., d'après G. Darzens (1)].

L'analyse a fourni les résultats suivants : Substance, 0^{gr},1680; CO₂, 0^{gr},4725; H₂O, 0^{gr},1877; soit en centièmes, trouvé : C, 77.30; H, 12.41 — calculé pour C¹⁰H²⁰O : C, 76.92; H, 12.82.

Semicarbazone. — Préparée en solution hydroalcoolique, comme la précédente, elle est purifiée par cristallisation dans l'éther de pétrole bouillant; elle fond en tube capillaire à 77°.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},0954; volume d'azote, 16^{cc},6; température, 15°,5; pression barométrique, 758 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 20.18 — calculé pour C¹¹H²³ON₃ : N, 19.71.

Méthylnonylacétaldéhyde $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}_3 > \text{CH-CHO}$. — Obtenue en traitant par l'acide formique, dans les conditions déjà indiquées, l'éthoxy-1-méthyl-2-undécanol-2, cette aldéhyde bout à 122° sous

(1) *Comptes rendus*, t. 139, p. 1214; 1904.

14 mm. ; le point d'ébullition indiqué par M. Darzens est de 119-122° sous 16 mm.

Semicarbazoue. — Elle a été préparée en solution hydroalcoolique et purifiée par cristallisation dans l'éther de pétrole bouillant. Elle fond à 84-85° en tube capillaire (85°, d'après M. Darzens).

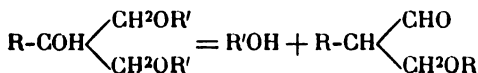
Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},1382 ; volume d'azote, 21^{cc},3 ; température, 18° ; pression barométrique, 757 mm. ; soit en centièmes, trouvé : N, 17.65 ; calculé pour C¹³H²⁷ON³ : N, 17.42.

N° 57. — Transformation des éthers-oxydes de glycérides

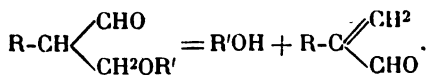
R-COH < $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{OR}' \\ \text{CH}^2\text{OR}' \end{matrix}$ en aldéhydes non saturées (α -alcoylacroléines) R-C < $\begin{matrix} \text{CH}^2 \\ \text{CHO} \end{matrix}$; par M. Marcel SOMMELET.

J'ai montré dans le précédent mémoire que divers agents acides et, en particulier, les acides formique et oxalique, transforment directement les éthers-oxydes $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} > \text{COH-CH}^2\text{OR}''$ en aldéhydes saturés $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} > \text{CH-CHO}$; il y avait intérêt à soumettre à des expériences

semblables les corps deux fois éthers-oxydes R-COH < $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{OR}' \\ \text{CH}^2\text{OR}' \end{matrix}$, dérivés d'alcools à triple fonction alcoolique, et dont la préparation a déjà été indiquée. Le résultat s'est trouvé ici plus complexe et, si l'une des fonctions éthers-oxydes disparaît avec la fonction alcoolique tertiaire contiguë pour donner lieu à la production d'une fonction aldéhydique, la seconde fonction éther-oxyde n'a pas persisté davantage et sa disparition entraîne la non-saturation de l'aldéhyde formée. On obtient, dans ces conditions, des aldéhydes α - β non saturés, dont on peut, théoriquement, concevoir la production, comme le résultat de deux transformations successives ; la première, corrélative de la perte d'une première molécule d'alcool, serait identique à celle qu'on a mentionnée au précédent mémoire et conduirait à une aldéhyde β -oxyalcoylée :

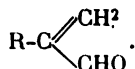


la deuxième, due à la perte d'une deuxième molécule d'alcool, trouverait son expression dans la deuxième équation.

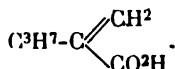


Expérimentalement, il n'a pas été possible, au cours de la réaction productrice de l'aldéhyde non saturée, d'isoler l'aldéhyde oxylalcoylé transitoire, mais l'analogie de constitution de cette dernière avec des corps tels que l'aldol de Wurtz autorise à penser que, comme ce dernier, elle a une tendance très marquée à passer au type non saturé, et que sa persistance est impossible, dans les conditions de la transformation.

Le mode même de formation des aldéhydes ainsi obtenues ne permet pas, sauf le cas d'isomérisation, de leur attribuer une autre formule que la suivante :



qui en fait des homologues α -substitués de l'acroléine. Elles possèdent le caractère des corps non saturés et fixent facilement deux atomes de brome sans production d'acide bromhydrique; de plus, la position de la double liaison est bien celle qu'indique le schéma précédent, car l'acide provenant de l'oxydation de l' α -propylacroléine s'est montré identique à l'acide α -propylacrylique, préparé par M. Blaise et Luttringer (1), et dont la constitution correspond à coup sûr à la formule



α -Ethylacroléine $\text{C}^2\text{H}_5\text{-C} \begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CHO} \end{cases}$. — La décomposition de la diéthyl-

line de la β -éthylglycérine a été effectuée, au moyen de l'acide oxalique desséché, en suivant le mode opératoire précédemment indiqué pour l'aldéhyde isobutylique. On isole une aldéhyde à odeur suffocante à peine colorée en jaune, recolorant la fuchsine sulfurée et réduisant la solution ammoniacale d'azotate d'argent. Mais elle semble partiellement polymérisée, car, en soumettant le produit à la rectification, on obtient un distillat qui passe de 80 à 120° sans point fixe; toutefois, chacune des portions 80-100° et

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 33, p. 775; 1905.

100-120° se combine intégralement à la semicarbazide et les semicarbazones, provenant de ces deux sources, sont homogènes et identiques.

Semicarbazone $\text{C}^3\text{H}^5\text{H}^2\text{C} \geq \text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Une solution

de 5 gr. d'acétate de sodium cristallisé, dans 10 cc. d'eau, est additionné de 1 gr. de chlorhydrate de semicarbazide, puis de 0^{gr},5 d' α -éthylacroléine. La combinaison est immédiate. La semicarbazone obtenue est purifiée par cristallisation dans l'alcool à 90° bouillant, d'où elle se dépose en aiguilles, fondant sur le bloc Maquenne à 19^{gr},5. Les cri-taux obtenus par concentration des eaux-mères fondent à la même température.

L'analyse a donné: Substance, 0^{gr},1627; CO², 0^{gr},3061; H²O, 0^{gr},1171; soit en centièmes, trouvé: C, 51.31; H, 7.99 — calculé pour C⁶H¹¹ON³: C, 51.06; H, 7.80.

Dosage d'azote. — Substance 0^{gr},0956; volume d'azote 25^{cc},1; température 21°; pression barométrique 764 mm.; soit en centièmes, trouvé: azote, 29.71 — calculé pour C⁶H¹¹ON³: azote, 29.78.

α -Propylacroléine $\text{C}^3\text{H}^7-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$. — On fait bouillir pendant

5 heures 50 gr. de la diéthylène de la propylglycérine avec 100 gr. d'acide formique cristallisable; après refroidissement, on ajoute 500 cc. d'eau, on recueille la couche huileuse surnageante, et, après l'avoir dissoute dans l'éther, on la lave avec une solution de bicarbonate de potassium jusqu'à neutralité. La solution étherée desséchée sur le sulfate de sodium est ensuite distillée; on recueille, après élimination de l'éther, 13 gr. d'aldéhyde bouillant entre 110° et 124°, qui, rectifiée au moyen d'un rectificateur de Le Bel, bout à 116°-118°. Les portions passant à la distillation au-dessus de 124°, bouillent jusqu'à 220° sans point fixe. La propylacroléine est un liquide incolore à odeur forte, recolorant en rose violacé le réactif de Schiff. L'analyse a donné les résultats suivants: Substance, 0^{gr},2132; CO², 0^{gr},5719; H²O, 0^{gr},1985; soit en centièmes, trouvé: C, 73.15; H, 10.34 — calculé pour C¹¹H¹⁰O; C, 73.46; H, 10.20.

Semicarbazone $\text{C}^3\text{H}^7\text{H}^2\text{C} \geq \text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Elle a été pré-

parée et purifiée comme la précédente; elle cristallise en feuillets brillants fondant sur le bloc Maquenne à 182°.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},1248; volume d'azote 30^{cc},3; température 23°; pression barométrique 762 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 27.27 — calculé pour C⁷H¹³ON³ : N, 27.09.

Oxydation de l'α-propylacroléine. — L'oxydation de l'α-propylacroléine par l'oxyde d'argent suivant le mode opératoire de M. J. Bougault (1), est très facile à réaliser.

18 gr. de propylacroléine sont dissous dans 150 gr. d'alcool à 72 centièmes et l'on y ajoute 115 gr. environ d'oxyde d'argent récemment précipité, lavé à l'eau et encore humide, puis peu à peu un lait formé en délayant 20 gr. de chaux éteinte dans 60 cc. d'eau. La réaction est assez vive et le mélange s'échauffe; on refroidit en plongeant de temps en temps dans l'eau froide le flacon où se produit la réaction. Le mélange primitivement brun devient rapidement noir et l'odeur aldéhydique s'affaiblit; finalement on agite pendant 1 heure. Le mélange, devenu complètement inodore, est alors essoré et le filtrat est acidulé avec précaution par l'acide chlorhydrique en léger excès. Quelques gouttes huileuses se séparent; on épuise trois fois à l'éther, les solutions éthérées réunies sont débarrassées de l'acide qu'elles renferment par agitation avec une solution aqueuse de bicarbonate de pota-sium. Cette liqueur aqueuse, après décantation, est additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique, puis traitée par l'éther. Celui-ci, décanté et évaporé, fournit un liquide incolore bouillant à la deuxième rectification à 111°-113° sous 26 mm. C'est l'acide α-propylacrylique pour lequel MM. Blaise et Luttringer (2) indiquent le point d'ébullition de 101°-102° sous 15 mm.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance 0^{gr},2082; CO² 0,4797; H²O 0,1719; soit en centièmes, trouvé : C, 62.83, H, 9.17 — calculé pour C⁸H¹⁰O² : C, 63.15; H, 8.77.

Titrage : 10 cc. d'une solution de l'acide à 1^{gr},3374 pour 100 cc., dans l'alcool à 40 centièmes, exigent pour leur neutralisation 11 cc. d'une solution de soude dont 9^{cc},25 correspondent à 10 cc. SO⁴H²n/10. On déduit de là, pour le poids moléculaire de l'acide supposé monobasique $m=112,4$; calculé pour C⁸H¹⁰O², $m=114$.

Pour compléter l'identification de l'acide d'oxydation de l'α-propylacroléine avec l'acide de MM. Blaise et Luttringer, on l'a transformé, suivant les indications de ces auteurs, en α-propylphénylaminopropioanilide C³H⁷-CH(CO-NH-C⁶H⁵)-CH²-NH-C⁶H⁵;

(1) J. BOUGAULT, *Thèse de la Fac. des Sc. de Paris*, 1902, p. 37.

(2) *Loc. cit.*

on a obtenu un produit fondant à 119°-119°,5. alors que les savants cités indiquent 118°,5 pour le point de fusion.

α-isobutylacroléine (iso) $C^4H^9-C \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$. — En chauffant la diéthylène de l'isobutylglycérine avec son poids d'acide oxalique sec, dans les conditions mentionnées pour la préparation de l'éthylacroléine, on obtient, en *α-isobutylacroléine*, les deux tiers de la quantité théorique.

L'isobutylacroléine est un liquide un peu jaunâtre, à odeur forte, bouillant à 133°.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},2476; CO² 0,6746; H²O 0,2381; soit en centièmes, trouvé : C, 74,30; H, 10,68 — calculé pour C⁷H¹²O : C, 75; H, 10,71.

Semicarbazone $iC^4H^9 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{H}^2C \end{smallmatrix} \geq C-CH=N-NH-CO-NH^2$. — Elle se dépose de sa solution dans l'alcool à 95° bouillant, en cristaux fondant sur le bloc Maquenne à 184°.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},1086; volume d'azote 23°^c, 9, température 23°; pression barométrique 758 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 24,65 — calculé pour C⁶H¹⁰ON³ : N, 24,85.

Dibromure de l'isobutylacroléine. — A une dissolution de 4 gr. d'isobutylacroléine, dans 12 cc. de chloroforme, on ajoute goutte à goutte 5^{gr},70 de brome dilué par 28 cc. du même dissolvant. La décoloration de la solution bromée est rapide, surtout à la lumière solaire. Vers la fin de la réaction, il se forme quelques fumées d'acide bromhydrique. La solution chloroformique, obtenue finalement, est évaporée dans le vide vers 35°-40° et laisse un résidu huileux, jaune, fumant à l'air, indistillable et ne donnant, ni avec le bisulfite de sodium ni avec la semicarbazide, de combinaison définie.

Combinaisons bisulfittiques de l'α-isobutylacroléine. — L'isobutylacroléine, agitée avec un excès de bisulfite de sodium à 500/0, s'y dissout avec échauffement, puis le mélange, d'abord limpide, se prend en masse par le refroidissement. Le produit essoré, lavé à l'alcool et à l'éther, forme des écailles brillantes, solubles dans l'eau, mais avec dissociation, car la solution aqueuse agitée avec l'éther lui cède une partie de son aldéhyde, qui a été caractérisée par transformation en semicarbazone fondant à 184°.

Oxydation de l'isobutylacroléine. — L'oxydation a été conduite comme celle de la propylacroléine : 16 gr. d'aldéhyde en solution dans 100 gr. d'alcool à 72° ont été traités successivement par 70 gr. d'oxyde d'argent, puis par un lait formé de 15 gr. de chaux éteinte et de 40 gr. d'eau.

L'acide isolé est incolore bouillant à 118°-120° sous 26 mm.

L'analyse a donné les résultats suivants : (I) substance, 0^{gr}, 1994; CO², 0, 4807; H²O, 0, 1795 — (II) substance, 0, 2455; CO², 0, 5869; H²O, 0, 2108, soit en centièmes, trouvé : C, 65.74, 65.19; H, 10, 9.54 — calculé pour C⁷H¹²O³ : C, 65.62, 9.37.

Titrage. — 10 cc. d'une solution dans l'alcool à 30°, contenant pour 100 cc. 1.2472 d'acide isobutylacrylique, correspondant à 10 cc. de soude décimale. En supposant l'acide monobasique, la valeur qu'on peut déduire pour le poids moléculaire est M=124.7. Pour la formule C⁷H¹²O³ le poids moléculaire théorique est 128.

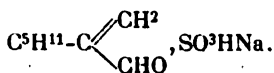
L'acide isobutylacrylique neutralisé par la soude donne, par l'azotate d'argent un précipité blanc noircissant à la lumière, très peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition, et par l'azotate de plomb un précipité blanc qui cristallise peu à peu en prismes microscopiques solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu dans l'eau.

L'acide isobutylacrylique en solution sulfocarbonique fixe facilement 2 atomes de brome pour former un dibromure huileux qu'on n'a pas pu amener à cristallisation.

α -(n) amy lacroleine (n) C⁵H¹¹-C $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$. — 21^{gr}, 8 de diéthylène

de l'amyglycérine ont été chauffés pendant 5 heures à l'ébullition avec 42 gr. d'acide formique cristallisable; après refroidissement, on ajoute 200 cc. d'eau, puis on neutralise par le bicarbonate de potassium. La couche huileuse surnageante est rassemblée au moyen d'éther et décantée; cette liqueur étherée est lavée au bicarbonate, puis à l'eau et évaporée. Le résidu de cette évaporation est une huile un peu brune; on l'agite pendant 1 heure avec 45 cc. d'une solution de bisulfite de sodium à 50 gr. pour 100 cc. Le mélange se prend rapidement en une masse de cristaux feuilletés; après repos de quelques heures, on essore à la trompe et, quand la masse est à peu près sèche, on la lave à l'alcool à 95°, puis à l'éther sec; après dessiccation, le produit obtenu pèse 20 gr. Ce dérivé bisulfitique est partiellement dissocié par l'eau dès la température ordinaire, ainsi que par les autres dissolvants; aussi, a-t-il été impossible de pousser sa purification assez loin et l'ana-

lyse n'a fourni que des nombres approchés de ceux qu'exigent la formule :



Substance, 0^{gr},5440 ; SO⁴Na² 0,1581 ; soit en centièmes, trouvé : SO⁴Na², 29.06 — calculé pour C⁸H¹⁴O, SO³HNa : SO⁴Na², 30.86.

Pour régénérer l'aldéhyde de sa combinaison bisulfite, on met cette dernière en suspension dans dix fois son poids d'eau additionnée d'un égal volume d'éther et l'on ajoute par petites portions, en agitant, 4 gr. de soude dissoute dans dix fois son poids d'eau. Quand la combinaison bisulfite a disparu, la solution étherée est recueillie, lavée à l'eau, puis séchée sur le sulfate de sodium calciné et on l'évapore. L'aldéhyde obtenue est tout à fait pure ; elle bout à 95° sous 13 mm. et à 165° avec décomposition sous la pression ordinaire.

L'analyse a donné les résultats suivants : substance 0^{gr},1985 ; CO² 0,5554 ; H²O 0.1997 ; soit en centièmes, trouvé : C, 76.30 ; H, 11.17 — calculé pour C⁸H¹⁴O : C, 76.19 ; H, 11.11.

Semicarbazone C⁸H¹¹
H²C $\begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$ C-CH=N-NH-CO-NH². — Purifiée par cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant, elle fond instantanément sur le bloc Maquenne à 154°,5.

Dosage d'azote. — Substance 0,1204 ; volume d'azote 24^{cc},7 ; température 23° ; pression barométrique 761 mm. ; soit en centièmes, trouvé : N, 22.98 — calculé pour C⁸H¹⁷ON³ : N, 22.95.

α-(n) hexylacroléine (n)C⁸H¹³-C $\begin{array}{l} \nearrow \text{CH}^2 \\ \searrow \text{CHO} \end{array}$. — Sa préparation est calquée sur la précédente. En partant de 32^{gr},20 de diéthylène de la n-hexylglycérine, on a isolé 23 gr. de la combinaison bisulfite de l'hexylacroléine.

L'hexylacroléine constitue un liquide incolore, un peu huileux, d'odeur agréable, bouillant à 78° sous 15 mm.

L'analyse a fourni les résultats suivants : substance 0,3639 ; CO² 1,0250 ; H²O 0.3823 ; soit en centièmes, trouvé : C, 76.81 ; H, 11.67 — calculé pour C⁸H¹⁶O : C, 77.14 ; H, 11.42.

Dérivé bisulfite C⁸H¹³-C $\begin{array}{l} \nearrow \text{CH}^2 \\ \searrow \text{CHO} \end{array}$, SO³HNa. — Il cristallise en paillettes brillantes dissociables partiellement par l'eau froide et totalement par l'eau ou l'alcool bouillants. On a pu, cependant, l'obtenir suffisamment pur pour l'analyse par lavages à l'eau, sui-

vis de traitements à l'alcool et à l'éther. La température de 110° le décompose déjà.

Le dosage du sodium a fourni les résultats suivants : substance 0.4877; SO^4Na^2 0,1415; soit en centièmes, trouvé : SO^4Na^2 , 29.01 — calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}$, SO^3HNa : 29.09.

Semicarbazone $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{H}^2\text{C} \geq \text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Elle cristallise de l'alcool à 95° bouillant en feuillets brillants fondant sur le bloc Maquenne à 156°.

Dosage d'azote. — Substance 0,1504; volume d'azote 28^{cc},5; température 23°; pression barométrique 761 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 21.22 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{ON}^3$: N, 21.30.

α -(*n*) *octylacroléine* (*n*) $\text{C}^8\text{H}^{17}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$. — Obtenue, suivant le même mode que la précédente, l'octylacroléine constitue un liquide un peu huileux, à odeur caractéristique, bouillant à 104°,5-106° sous 14 mm.

L'analyse a fourni les résultats suivants : substance 0,2663; CO^2 0,7650; H^2O 0,2830; soit en centièmes, trouvé : C, 78.34; H, 11.80 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}$: C, 78.57; H, 11.90.

Semicarbazone. — Purifiée par cristallisation dans l'alcool, elle fond à 147°,5.

Dosage d'azote. — Substance 0,2034; volume d'azote 33^{cc},2; température 24°; pression barométrique 761 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 18.19 — calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{23}\text{ON}^3$: N, 18.66.

α -*benzylacroléine* $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$. — Préparée comme la précédente, la benzylacroléine est liquide, d'odeur assez forte; elle bout à 118°-120° sous 13 mm.

L'analyse a fourni les résultats suivants : substance 0,3265; CO^2 0,9844; H^2O 0,2094; soit en centièmes, trouvé : C, 82.22; H, 7.12 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}$: C, 82.19; H, 6.84,

Semicarbazone $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2\text{H}^2\text{C} \geq \text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}^2$. — Elle se dépose par le refroidissement de sa solution dans l'alcool bouillant en fines aiguilles fondant à 189°.

Dosage d'azote. — Substance 0,1259; volume d'azote 23^{cc},2; température 23°; pression barométrique 760 mm.; soit en centièmes, trouvé : N, 20.60 — calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{ON}^3$: N, 20.68.

N° 58. — L'action de la triméthylène-trisulfone sur la formaldéhyde ; par A. REYCHLER.

I. — Les substances employées.

1° Une solution aqueuse de formaldéhyde. — D'après le procédé de titrage introduit par Seyewetz et Gibello (1), la formaline servant à nos essais vaut 35.8 0/0 d'aldéhyde.

Elle est à peine acide : 10^{cr},8 se trouvant neutralisés, à la phénolphtaléine, par 0^{cc},15 d'une solution normale de potasse caustique. — Et cette acidité se maintient à peu près invariable, lorsque 2 gr. de formaline, 1 cc. de soude normale et de l'eau (pour parfaire 200 cc.) sont admis à réagir pendant une vingtaine d'heures.

2° La triméthylène-trisulfone. — Cette substance fut préparée d'après le procédé décrit par Baumann et Camps et purifiée par des recristallisations du sel potassique $C^3S^3O^6H^5K$ (2).

Le titrage acidimétrique, à la phénolphtaléine, donne au sujet de la trisulfone des indications intéressantes.

Lorsqu'à une solution de 2 gr. de cette substance dans de l'eau additionnée d'une dizaine de cc. de soude normale on ajoute petit à petit de l'acide sulfurique normal, on observe, dès l'abord, que chaque goutte d'acide détermine localement la formation d'un précipité blanc gélatineux, qui rentre facilement en dissolution par l'agitation du mélange. Mais dès que l'excès de la soude sur l'acide déjà employé descend à la valeur d'environ 8^{cc},5, le trouble produit devient permanent, bien que la liqueur soumise au titrage soit encore colorée en rouge. Poursuivant alors l'addition de l'acide, on observe que le précipité devient de plus en plus abondant et que la teinte rosée de l'indicateur pâlit progressivement. Cette teinte finit même par s'évanouir tout à fait lorsque les burettes indiquent l'emploi de quantités équivalentes de base et d'acide. — Le sel $C^3S^3O^6H^5Na$ manifeste donc, grâce à son hydrolyse plus ou moins avancée, une réaction alcaline ; et la trisulfone, libérée par préci-

(1) *Bull. Soc. chim.* (Paris), t. 34, p. 691. — Le procédé Seyewetz est basé sur l'évaluation du titre alcalimétrique communiqué par 1^{cr},5 de formaline (40 0/0), ou par 0^{cr},5 à 0^{cr},7 de trioxyméthylène, à 20 cc. d'une solution saturée de sulfite neutre de sodium (la phénolphtaléine servant d'indicateur). Chaque équivalent d'acide vaut une molécule d'aldéhyde.

(2) *D. ch. G.*, t. 23, p. 69, et t. 25, p. 233.

pitation, n'exerce aucune influence sur la teinte de la liqueur soumise à l'expérience acidimétrique.

II. — *Formaldéhyde et trisulfone.*

Lorsqu'à une solution de 2^{sr},34 de trisulfone (0^{mo},01) dans 10 cc. de soude normale et 30 à 40 cc. d'eau, on ajoute une quantité de formaline valant de 0.02 à 0.04 CH²O, on peut constater une élévation très sensible de la température et une *gélatinisation* plus ou moins rapide. L'emploi de quantités d'eau plus considérables permet, au contraire, d'obtenir des mélanges fluides, qui se prêtent convenablement aux titrages volumétriques.

Voici notamment le mode opératoire qui m'a conduit aux résultats consignés dans le tableau synoptique. Pour l'essai n° 1, par exemple, j'ai mis en présence :

2^{sr},34 de trisulfone, c'est-à-dire 0^{mo},010 ;

10^{cc},46 de soude normale, approximativement 0^{mo},01 ;

90 gr. d'eau ;

1^{sr},760 de formaline à 35.8 0/0 (0.021 CH²O) ;

Et après 3 heures d'attente, j'ai ajouté de l'eau jusqu'à porter le volume total du mélange à 200 cc.

Utilisant ensuite pour chaque dosage la cinquième partie de la liqueur ainsi préparée, j'ai titré :

1° L'alcalinité du système,

Et 2° la quantité de formaldéhyde restée libre (1),

Ces titrages furent d'ailleurs répétés après 19 heures de repos supplémentaires.

Les résultats des analyses, multipliés par 5 et rapportés par conséquent à la totalité du mélange étudié, se trouvent marqués au tableau en cc. d'acide normal.

Les chiffres Seyewetz (colonnes verticales 10 et 12), diminués de la valeur de l'alcalinité permanente (col. 9), permettent de calculer le poids de la formaldéhyde libre, et par conséquent aussi, tenant compte des chiffres de la colonne 5, le poids de la formaldéhyde entrée en réaction.

Remarques. — 1° Au titrage simplement alcalimétrique, chaque goutte d'acide détermine la formation d'un trouble local, mais ce précipité se redissout très facilement par l'agitation du mélange. Et, comme cet état de choses persiste non seulement jusqu'au

(1) Le tout à la phénolphthaléine.

numéros.	C ² H ³ SO ⁴ .	NaOH norm.	FORMALINE 33,8 0/0.	CH ² O.		après :	ALCALINITÉ.		VITAGES ARRETEZ.				CH ² O fixe en mol.
				Grammes.	Mol.		prévue.	constatée.	H ² SO ⁴ A.	CH ² O fixe.	H ² SO ⁴ N.	CH ² O fixe.	
I	gr. 2,34	cc. 10,46	gr. 1,780	0,030	0,0210	beurre, 3	cc. 0,46	cc. 0,85	cc. 2,49	gr. 0,573	cc. 2,14	gr. 0,585	0,0191
II	2,34	10,36	2,615	0,036	0,0310	3	0,36	0,75	9,96	0,630	8,47	0,704	0,0230
III	2,34	10,26	3,380	1,210	0,0403	3	0,26	0,00	16,83	0,729	15,69	0,786	0,0233
IV	2,34	10,44	5,300	1,897	0,0833	3	0,44	1,05	30,31	0,748	37,60	0,891	0,0250
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

point de neutralisation mais même un peu au delà, c'est-à-dire en milieu faiblement acide, il est évident que le système ne renferme plus guère de trisulfone, mais plutôt des substances dérivées de cette dernière.

2° Le procédé Seyewetz, qui donne des résultats très nets lorsqu'il est appliqué à l'examen d'un échantillon de formaldéhyde ou de trioxyméthylène, présente dans le cas actuel un certain flou. Les chiffres du tableau se rapportent à des opérations pour lesquelles j'ai arrêté l'addition d'acide dès que deux gouttes déterminaient une décoloration parfaite, bien que non définitive (1). En m'y prenant autrement, c'est-à-dire en n'arrêtant le titrage que lorsque la décoloration, provoquée par deux gouttes d'acide, persistait pendant 2 à 3 minutes, j'ai trouvé pour l'aldéhyde fixée des poids un peu plus faibles (la diminution ne dépassant guère les 0^{re},02).

L'inconvénient, qui vient d'être signalé, provient évidemment de ce que le sulfite et le bisulfite de sodium tendent à s'approprier non seulement la formaldéhyde restée libre, mais aussi certaines portions de la formaldéhyde déjà combinée à de la trisulfone.

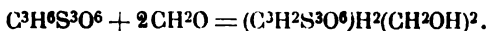
J'ai toutefois pu constater, en prolongeant les différentes phases des opérations Seyewetz, que le sulfite neutre n'exerce sur les systèmes étudiés qu'une action lente, et que, grâce à la rapidité des titrages, les erreurs commises dans l'évaluation des quantités de formaldéhyde fixées ne sauraient être bien considérables.

3° Les essais représentés par le tableau ont été confirmés par une deuxième série d'expériences, faites à l'aide d'un autre échantillon de trisulfone et comportant des titrages exécutés 1 heure (et 24 heures) après la préparation des mélanges.

Interprétation des résultats.

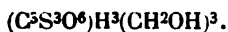
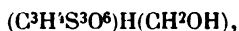
Un coup d'œil jeté sur l'ensemble du tableau fait voir immédiatement que la quantité de formaldéhyde fixée par une molécule de trisulfone n'augmente pas proportionnellement à la masse de l'aldéhyde mise en expérience : les chiffres de la colonne 14 ne vont que de 0.0191 à 0.0267, tandis que ceux de la colonne 6 passent de 0.0210 à 0.0633.

La réaction principale paraît être :

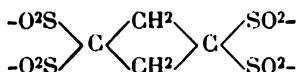


(1) La teinte rosée de l'indicateur revenant petit à petit.

Mais la disparition de quantités d'aldéhyde supérieures à 2 molécules nous dit que les choses ne se passent pas uniquement, d'après cette formule, et que les solutions examinées doivent être les sièges d'équilibres dont font partie, non seulement des $(C^3H^3S^3O^6)H^2(CH^2OH)^2$, mais aussi de la formaldéhyde libre (et un peu de trisulfone rémanente ?), et des combinaisons de molécules trisulfoniques avec *une* et avec *trois* CH^2O :



Ajoutant à cela que ces différents corps sont probablement aptes à s'engager dans des combinaisons plurimoléculaires, établies par déshydratation, d'après le schéma :



nous comprenons que nous avons affaire à des ensembles très complexes, et ne nous étonnons pas de trouver à nos solutions un aspect plus ou moins colloïde et une tendance à se coaguler en masses gélatineuses.

Quant à la solubilité relative des complexes formés par la trisulfone et la formaldéhyde, elle est sans doute déterminée par des fonctions acides et par des fonctions alcooliques, c'est-à-dire par la présence de groupements $-SO^2-CH^2-SO^2-$ (ou $-SO^2-CHCH^2OH-SO^2-$) et de ramifications $-CH^2OH$.

* * *

Pour terminer cet exposé, je n'ai plus que quelques mots à dire au sujet des propriétés qualitatives des solutions étudiées.

L'acidification par un acide minéral produit un trouble ou un précipité blanc gélatineux ; précipité qui est soluble dans l'ammoniaque pourvu que la dose d'acide ajoutée n'ait pas été trop forte.

L'acidification même très prononcée par l'acide acétique laisse les solutions claires.

Le chlorure de calcium détermine plutôt une gélatinisation, tandis que le chlorure de baryum forme un précipité gélatineux (insoluble dans l'ammoniaque).

L'addition d'une solution *concentrée* de chlorure d'ammonium produit des effets analogues à ceux des sels alcalino-terreux.

L'ébullition ne trouble pas. Beaucoup d'alcool détermine une opalescence.

Somme toute, les choses se présentent comme si on avait affaire à des solutions colloïdales, coagulables par l'addition d'électrolytes (1).

N° 59. — Sur le phytostérol du Soja ; par MM. T. KLOBE et A. BLOCH.

Grâce aux travaux de Levallois, Pettet, Stingl et Morawski, Meissl et Böcker, pour ne citer que les principaux, la composition chimique des graines de Soja est bien connue (2). Cependant, Meissl et Böcker sont les seuls qui aient signalé, dans l'huile extraite de la graine, l'existence d'une cholestérine, et cette cholestérine n'a été l'objet d'aucune recherche spéciale, les auteurs se contentant d'ajouter que, sur 100 p. d'extrait éthéré, il y a environ 90 0/0 de corps gras, et 5-10 0/0 de lécithine, cire, cholestérine et résines (3). L'un de nous ayant rapporté de Chine une certaine quantité de ces graines, dont l'usage est si répandu en Extrême-Orient, nous nous sommes proposés d'extraire cette cholestérine et de l'identifier, si possible, avec une de celles obtenues jusqu'ici.

Les recherches ont porté sur les trois espèces de graines habituellement consommées par les populations du Petchili : 1° une variété à grains jaunes de 8 à 10 mm. de long sur 6 à 7 mm. de large, de forme globuleuse ; 2° une variété noire, grains aplatis de 5 à 8 mm. de long sur 4 à 5 mm. de large ; 3° une variété à grains vert pâle, de mêmes dimensions que la précédente, mais moins aplatis.

Disons tout de suite que ces trois variétés nous ont donné le même produit.

Après division au moulin, l'huile est extraite à chaud par l'éther de pétrole bouillant de 50° à 80° ; le rendement est d'environ 15 0/0. Cette huile est saponifiée par le quart de son poids de potasse en solution dans dix fois son poids d'alcool à 95°. Après 1 h. d'ébullition, on chasse l'alcool, on reprend le savon par l'eau. Pour 150 gr. d'huile, il suffit de prendre environ 1 litre d'eau : la solu-

(1) Le manque d'installations spéciales (ultramicroscopiques, etc.) me fait renoncer à l'achèvement de ce travail au point de vue physicochimique.

(2) Soja hispida (Moench) ou Glycine hispida (Max).

(3) Monatshefte für Chemie, t. 4, p. 365 ; 1883.

tion savonneuse, après refroidissement, reste limpide. Celle-ci est agitée à trois reprises avec environ 300 à 400 cc. d'éther à chaque fois; les solutions étherées, étant distillées à sec, laissent un résidu épais, odorant, jaune d'or qui, abandonné à lui-même, se remplit, au bout d'un jour, de cristaux de phytostérol. On lave à l'alcool froid pour enlever la plus grande partie de la substance amorphe et colorée, et le résidu repris par l'alcool bouillant, puis, décoloré au noir, dépose des lamelles nacrées de phytostérol : ainsi obtenu, le rendement moyen est d'environ 0^{re},25 par kilogr. de graines. Après une ou deux cristallisations nouvelles dans l'alcool, on obtient un produit pur fondant à 136° (Bloc Maquenne) et renfermant 1 mol. d'eau de cristallisation (1).

Dosage de l'eau à 110°. — Trouvé : H²O, 4.24 — théorie pour C²⁶H⁴⁴O + H²O : 4,61.

Analyse après dessiccation à 110°. — Trouvé : C 0/0, 83.36 ; H, 11.80 — calculé pour C²⁶H⁴⁴O (2) : C 0/0, 83.87 ; H, 11.83.

Très soluble dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther, très peu soluble dans l'alcool froid, davantage dans l'alcool chaud, la substance cristallise dans ce dernier solvant en belles lamelles plates, allongées, à contour hexagonal. Le pouvoir rotatoire est gauche. Certains auteurs ayant déterminé la rotation en solution chloroformique et d'autres dans l'éther, la comparaison n'est pas possible, aussi avons-nous employé successivement les deux dissolvants, la substance étant prise anhydre après dessiccation à 110°.

1° Dans le chloroforme, $p = 1.0196$, $v = 40$ cc. Prop. de corps dissous 0/0 en volume, 2.549 ; $l = 2$, $t = 16^\circ$, $\varphi = -1^\circ,38' = -1^\circ,638$, d'où $\alpha_d = -32^\circ,03$;

2° Dans l'éther anhydre, $p = 1.321$, $v = 50$ cc. Prop. de corps dissous 0/0, 2.642 ; $l = 2$, $t = 16^\circ$, $\varphi = 1^\circ,31' = -1^\circ,516$, d'où $\alpha_d = -28^\circ,69$.

Cet alcool donne les mêmes réactions colorées que la cholestérine, ainsi qu'on peut s'en assurer en opérant par comparaison avec des quantités égales de matière, ce qui est indispensable, les colorations obtenues étant variables avec la concentration.

1° *Réaction de Hesse*. — 0^{re},03 dissous dans 3 cc. CHCl³ et additionnés d'un égal vol. d'ac. sulfurique à 1.76 (82 gr. d'acide pur et

(1) Régénéré de son benzoate, le phytostérol fond, comme auparavant, à 136°.

(2) Nous ne prétendons pas nous prononcer ici entre l'une des formules :



18 gr. d'eau). On agite quelques instants et on abandonne au repos. Le chloroforme prend une coloration rose au bout de 5 minutes, puis passe en 2 heures au rouge groseille vif avec fluorescence violette (1) ; après 24 heures, le dichroïsme violet persiste, mais la teinte rouge est devenue rouge sale. L'acide sulfurique n'est pas fluorescent.

2° *Réaction de Hesse-Salkowsky.* — 0^{sr},03 dissous dans 3 cc. CHCl³ et additionnés d'un égal vol. d'acide sulfurique à 1.84. On agite quelques instants, puis on abandonne au repos. Le chloroforme prend aussitôt une teinte jaune, puis orangé — en 5 minutes, rouge orangé foncé ; après 3 heures, brun rouge opaque ; après 24 heures, violet dichroïque. L'acide devient jaune, puis rouge avec fluorescence verte.

3° *Réaction de Liebermann.* — 0^{sr},01 dissous dans 3 cc. anhydride acétique. Dans la solution refroidie, on verse goutte à goutte SO⁴H² ; dans le liquide maintenu froid, coloration violette, puis bleu pur. Après 2 heures, le bleu passe au vert bleu. (Le phytostérol étant très peu soluble dans l'anhydride acétique froid, la plus grande partie se reprécipite ; au contraire, avec la cholestérine, tout reste dissous.) Le mélange présente une fluorescence verte (2).

4° *Réaction de Hirschsohn* (3). — On chauffe quelques instants avec 1 gr. acide trichloracétique + 2 gouttes HCl. Coloration rouge éosine avec fluorescence.

Benzoate. — L'éther benzoïque a été obtenu en chauffant pendant 1/2 heure avec le double de la quantité théorique de chlorure de benzoyle vers 130°. Après réaction, on élimine l'acide benzoïque et l'excès de chlorure par l'eau bouillante ; le résidu bien sec est dissous dans le tétrachlorure de carbone et additionné d'alcool. La précipitation commence aussitôt en groupes étoilés. Presque insoluble dans l'alcool froid, très peu soluble dans l'alcool bouillant, dont il se dépose en lamelles rectangulaires, allongées et aplaties, fondant à 141-142° (Bloc Maquenne) ; très soluble dans l'éther et dans le chloroforme.

La détermination du pouvoir rotatoire dans le chloroforme a donné les résultats suivants : $p = 1.4994$, $v = 40$ cc. Prop. de corps

(1) Hesse ne signale pas la fluorescence violette.

(2) Liebermann ne parle pas de la fluorescence verte à propos du cholestol (*D. ch. G.*, t. 18, p. 1804).

(3) *Archiv der Pharmazie*, t. 240, p. 202-229.

dissous 0/0 en volume, 3.748; $l=2$, $l=15^\circ$, $\varphi=-1^\circ,02'=-1^\circ,033$, d'où $\alpha_j=-13^\circ,77$.

Acétate. — Enfin, nous avons transformé une certaine quantité de phytostérol en acétate par chauffage, pendant 3 heures à $140-150^\circ$, avec de l'anhydride acétique et un fragment d'acétate de soude fondu. On reprend par l'eau, le produit qui reste est dissous dans l'alcool absolu, dont il se dépose en lamelles hexagonales d'aspect soyeux, notablement plus petites que celles du sojastérol. Si la cristallisation est trop rapide, on obtient des groupes étoilés indistincts. Nous avons obtenu ainsi un corps fondant à $130-131^\circ$ (Bl. M.) immédiatement après la cristallisation. *Mais si on reprend le point de fusion au bout d'une huitaine de jours, on ne trouve plus que $125-126^\circ$.*

Gill et Tufts (1) ont précisément signalé une singularité semblable pour la cholestérine de l'huile d'olives; celle-ci a un point de fusion temporaire de 135° , qui s'abaisse en 3 jours à $132^\circ 5-133^\circ$ et reste alors invariable. L'eau-mère alcoolique, réduite par évaporation, a donné des cristaux assez différents d'aspect, beaucoup plus allongés, très aplatis, qui, bien qu'absolument incolores et paraissant purs au microscope, fondaient 10° plus bas, soit $119-120^\circ$, aussitôt après la dessiccation des cristaux, et $113-115^\circ$ au bout d'une huitaine de jours. Par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, cette fraction a conservé le même point de fusion.

Nous avons alors préparé l'acétate de la cholestérine animale, pour voir s'il présentait également un point de fusion double. Cristallisé dans l'alcool, il fondait à $112-114^\circ$; mais, au bout d'une huitaine de jours, le point de fusion n'avait pas varié.

Les auteurs indiquent 113 ou 114° (Raymann, Reinitzer). Ces faits, dont il faudra tenir compte dorénavant, expliquent bien des divergences dans l'histoire des cholestérines végétales.

On peut se demander si la 2^e fraction (dont le poids est plus faible, $1/10$ environ) ne représente pas une variété polymorphe. Un tel fait a été signalé, en effet, pour l'acétate de cholestérine qui existerait sous trois formes différentes, l'une se déposant du sein des dissolvants, et les deux autres par fusion et refroidissement.

D'autre part, l'acétate d'arnidiol cristallise dans l'alcool sous deux formes incompatibles dont le point de fusion diffère de plus de 80° entre elles (2). L'acétate de sojastérol est plus soluble dans

(1) *Journal of american Chemical Society*, 1903.

(2) KLOBB, *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 1077; 1905.

l'alcool à 95° que dans l'alcool absolu ; il est très soluble dans les autres dissolvants.

Analyse de la fraction 130-131°. — Trouvé : C 0/0, 81.02 ; H, 11.39 — calculé pour $C^{30}H^{42}O(C^2H^2O)$: C 0/0, 81.15 ; H, 11.11.

Le pouvoir rotatoire de cette même fraction, dans le chloroforme, a donné : $p = 0.6702$, $v = 25$ cc. Prop. de corps dissous 0/0 en volume, 2.680 ; $l = 2$, $t = 14^\circ$, $\varphi = -2^\circ$, $4' = -2^\circ, 066$, d'où $\alpha_j = -38^\circ, 53$.

On voit que ce pouvoir rotatoire gauche est plus élevé que celui du phytostérol lui-même, à concentration égale et dans le même solvant.

En présence de ce fait, nous avons pris l'acétate de la cholestérine animale et déterminé aussi son pouvoir rotatoire en nous plaçant dans des conditions identiques. Nous rappelons ici une détermination faite par l'un de nous sur de la cholestérine : $\alpha_j = -40^\circ, 37$, avec une concentration de 1.85 0/0 dans le chloroforme pour de la cholestérine du commerce purifiée par plusieurs cristallisations, et $\alpha_j = -40^\circ, 46$, concentration 1.80 0/0, pour du cholestérol régénéré de sa phényluréthane (1). Or, l'acétate de cholestérine que nous avons préparé a donné les chiffres suivants : $p = 1.262$, $v = 60$ cc. Prop. de corps dissous 20/0, $t = 15^\circ$, $\varphi = -1^\circ, 44' = -1^\circ, 733$, d'où $\alpha_j = -43^\circ, 25$.

D'où l'on voit que cet acétate a aussi une déviation plus marquée que la cholestérine dont il dérive.

Une question se pose maintenant : le phytostérol du Soja est-il identique avec celui de Hesse ou avec tel autre corps de cette famille ? Si l'on consulte d'abord les pouvoirs rotatoires, on voit que celui du sojastérol dans l'éther se rapproche de celui de la sitostérine de Burian (2) et que, dans le chloroforme, ce pouvoir est à peu près le même que pour les corps de Jacobson (3), dont l'origine botanique est très voisine du Soja.

Éther.

Sitostérine	—36° 71
Soja	—28° 69

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. 4, p. 74 ; 1904. La valeur généralement admise est $-36^\circ, 61 \pm 0, 249$ c.). — BLOCH.

(2) BURIAN, *Monatshefte für Chemie*, t. 43 ; 1897.

(3) JACOBSON, *Zeitschrift für physiolog. Chemie*, t. 13 ; 1893.

Chloroforme.

Phytostérols de Jacobson (fèves, pois, vesce, lupin).....	—30°40 à —33°40
Soja.....	—32°08
Phyt. de Hesse (1).....	—34°2
Phyt. de Gérard (2) (lupin, fenugrec, datura, huile d'olive).....	—36°5

Mais il n'y a pas identité. Les points de fusion présentent également des différences, comme le montre le tableau suivant :

	Phytostérols.	Acétates.	Benzoates.
Phyt. de Jacobson.	131°5 à 136°5	117-118° à 125-126°	144° à 147°
Sitostérol	137°5 (corr.)	127°	145°-146°5
Phyt. de Hesse ...	132-133°	manque	manque
Soja.....	136°	variable avec le temps 2 variétés	141-142°
Phyt. de Gérard ..	135°	manque	manque
Phyt. de Bömer et Winter (3) :			
Lin et sésame....	137-138°	128-129°	145-146°
Navette.....	139-140	134-135	manque

Comme les pouvoirs rotatoires des éthers benzoïques et acétiques des autres phytostérols n'ont pas été déterminés, on ne peut pas pousser plus loin la comparaison et la réponse reste douteuse.

Les écarts relevés dans les tableaux précédents, sans être considérables, ne peuvent être négligés, d'autant plus que quelques-unes de ces constantes, ont été prises comparativement par le même auteur sur les divers phytostérols obtenus par lui. En résumé donc, on se trouve toujours en présence de deux hypothèses diamétralement opposées. Ou bien tous les alcools cholestériques, à point de fusion voisin de 135°, et extraits des végétaux phanérogames ne sont qu'une seule et même substance, qui est la phytostérine de Benecke et de Hesse ; alors, les divergences observées pourraient être dues à ce que, pour ces cholestérines et leurs éthers, il existerait aussi deux points de fusion, un point de fusion temporaire, qui s'observe peu de temps après la cristallisation, et

(1) HESSE, *Ann. d. Chemie u. Pharm.*, t. 192.

(2) GÉRARD, *C. R.*, t. 4, p. 1544 ; 1892.

(3) *Chem. Central Blatt*, t. 2, p. 1043 ; 1901.

un point de fusion définitif : des recherches seront à faire dans ce sens. Ou bien, ce qui ne paraît pas improbable non plus, en raison de la richesse infinie du règne végétal, il existe un nombre plus ou moins grand de corps isomères, homologues ou isologues, de propriétés très voisines. Pour décider entre ces deux hypothèses, il faudra préparer de nouveaux dérivés de ces alcools et en déterminer avec soin les constantes physiques. Déjà Bömer et Winter ont montré que les points de fusion des propionates différaient plus entre eux que ceux des acétates, et Burian a obtenu, en partant du sitostérol, un carbure $C^{27}H^{44}$ dont le point de fusion diffère de plus de 20° de celui du carbure correspondant de la cholestérine. En attendant, il paraît convenable de donner à l'alcool du Soja un nom particulier, par exemple : le sojastérol.

**N° 60. — Sur l'insolubilisation de la gélatine par la quinone ;
par MM. A.-L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.**

Nous avons montré que la quinone ordinaire est susceptible de rendre la gélatine insoluble dans l'eau chaude (1). Cette insolubilisation peut être obtenue non seulement en faisant agir la solution de quinone sur la gélatine à l'état solide, mais aussi sur ses solutions.

Nous nous sommes proposé, dans la présente étude, de déterminer les meilleures conditions d'insolubilisation de la gélatine à l'état solide et en solution. Nous avons cherché, d'autre part, à établir la composition de la gélatine, insolubilisée par la quinone dans des conditions variables, afin de rechercher si cette composition est constante et si l'on peut considérer la gélatine quinoisée comme un composé défini.

I.

Nous avons additionné un même volume de solutions de gélatine d'une teneur en gélatine variant de 5 à 20 0/0, de quantités croissantes de quinone en solution aqueuse à 1/2 0/0 et nous avons examiné, après la prise en gelée, les mélanges qui ne se liquéfient plus par la chaleur.

Les plus petites quantités de quinone qui nous ont paru néces-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 379 ; 1906.

saies, pour rendre la gélatine insoluble dans l'eau chaude après sa prise en gelée, sont les suivantes :

Sol. de gélatine à 5 %.	4 ^{er} de quinone pour 100 ^{er} de gélatine sèche.
—	1 —
—	1 —

Les solutions ainsi obtenues ne sont pas précipitées ; elles sont limpides, jaune rougeâtre, et se prennent en gelée au bout d'un temps comparable à celui qui est nécessaire pour la gélification des solutions initiales de gélatine non additionnées de quinone.

Dès que la solidification s'est produite, la gelée ne peut plus être liquéfiée de nouveau, même à 100°, et le produit ainsi insolubilisé conserve encore cette propriété, après une ébullition très prolongée dans l'eau.

Avec des solutions de quinone au millième, on peut déjà obtenir l'insolubilisation de la gélatine en feuilles, en employant environ 1 litre de solution de quinone pour 20 gr. de gélatine, mais le temps nécessaire pour obtenir l'insolubilisation est dans ce cas assez long.

Ce temps diminue notablement à mesure que la solution devient plus concentrée. Ainsi, en employant 1 litre de solution de quinone renfermant 4 gr. de quinone par litre, l'insolubilisation de 20 gr. de gélatine à la température de 15° exige un contact d'environ 1 heure 3/4 et de 1 heure 1/4 seulement, si la concentration atteint 6 gr. par litre.

La gélatine quinonisée est d'autant moins colorée qu'elle a été obtenue avec une solution de quinone plus diluée (1).

II.

Pour déterminer la quantité de quinone que fixe un poids connu de gélatine lorsqu'elle devient insoluble dans l'eau chaude, nous avons examiné la possibilité de régénérer d'une part la gélatine, d'autre part la quinone, à partir de la gélatine quinonisée, comme nous l'avons indiqué pour la gélatine formolisée (2).

(1) Les solutions aqueuses de quinone s'altèrent peu à peu à l'air et la solubilité dans l'eau froide étant faible (environ 5 0/0), il est avantageux d'employer la quinone sous forme de solution alcoolique à 15 0/0, par exemple. Elle ne précipite pas quand on l'additionne d'eau. Si cette solution a été préparée avec de la quinone altérée, celle-ci est colorée en brun ; on pourra la décolorer en grande partie en l'agitant avec du noir de sang.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 872.

Nous avons fait agir dans ce but, sur la gélatine insolubilisée, des acides, des carbonates alcalins, de l'ammoniaque et des alcalis caustiques à des degrés de concentration et à des températures variables.

Aucun d'eux n'a pu régénérer la gélatine et la quinone. Dès que la gélatine redevenait soluble dans l'eau chaude, elle était désorganisée.

Dans aucun cas, on n'a pu caractériser la présence de quinone libre dans les solutions.

La gélatine quinonisée paraît donc être d'une stabilité beaucoup plus grande que la gélatine formolisée. Du reste, elle ne se dissocie pas, comme nous l'avons montré pour cette dernière, par des traitements répétés à l'eau bouillante. Elle semble donc être plutôt une combinaison qu'un simple composé d'addition, mais nous ne sommes pas parvenus jusqu'ici à établir le mécanisme de sa formation.

Pour déterminer si cette substance a une composition constante lorsque la gélatine est mise dans des conditions de dilution variable avec un excès de quinone, nous avons insolubilisé des feuilles de gélatine dans les deux conditions suivantes :

a) 100 gr. de gélatine en feuilles dans 5 litres de solution de quinone à 4 gr. par litre ;

b) 100 gr. de gélatine en feuilles dans 5 litres de solution de quinone à 1 gr. par litre.

Après 12 heures de contact, les feuilles de gélatine ont été lavées à l'eau courante pendant 24 heures et pressées toutes les demi-heures pour éliminer tout excès de quinone.

Les feuilles égouttées ont été déshydratées par l'alcool, séchées vers 100-110°, puis soumises à l'analyse élémentaire. La gélatine insolubilisée dans l'essai b était légèrement plus colorée que celle provenant de l'essai a.

L'analyse de ces deux variétés de gélatine quinonisée nous a conduit sensiblement à la même composition centésimale.

Voici le résultat de ces analyses :

Éléments pour 100 gr. de gélatine sèche.	Gélatine insolubilisée avec excès de quinone.			Gélatine solubilisée avec défaut de quinone.			Gélatine initiale non insolubi- lisée.
	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 1.	N° 2.	N° 3.	
Analyses :							
Carbone	51.62	51.80	51.50	51.43	51.20	51.40	50.00
Hydrogène....	6.32	6.50	6.60	6.35	6.50	6.55	6.41
Azote.....	17.56	17.64	17.49	17.63	17.42	17.54	18.30
Oxygène..... (par diff.)	24.50	24.06	24.41	24.59	24.88	24.51	25.29

Ces résultats montrent seulement que la composition centésimale de la gélatine, après insolubilisation par la quinone, n'a pas été beaucoup modifiée et qu'elle paraît être constante quel que soit l'excès de quinone employé. On ne peut naturellement rien en déduire relativement à la quantité de quinone qui se fixe sur un poids déterminé de gélatine, mais il est probable, d'après ce que nous avons vu plus haut, que cette quantité est très faible.

Propriétés de la gélatine quinonisée. — Cette gélatine, préparée avec une solution de quinone pure, est légèrement rosée en couche mince, rougeâtre en couche épaisse. Cette coloration prend naissance rapidement au sein des solutions de quinone de couleur jaune clair à mesure que la gélatine s'insolubilise et sans que la présence de l'oxygène soit nécessaire. La couleur de la gélatine quinonisée est d'autant plus foncée que celle de la solution de quinone est elle-même plus colorée; elle peut être rouge brun.

La gélatine quinonisée se gonfle sous l'action de l'eau froide, mais notablement moins que la gélatine formolisée. Elle est insoluble dans l'eau chaude, même bouillante, et ne se gonfle pas sensiblement plus à chaud qu'à froid. Elle est d'une grande stabilité et son insolubilisation persiste même après une ébullition très prolongée, ce qui, on le sait, n'est pas le cas de la gélatine formolisée.

Lorsqu'elle a été gonflée dans l'eau froide, elle est élastique et offre une assez grande résistance à la traction, mais par dessiccation elle devient aussi cassante que la gélatine formolisée.

La gélatine quinonisée ne peut être dissociée en gélatine et quinone sous l'action des acides, des alcalis caustiques et carbonates ou de l'ammoniaque. Les acides et les alcalis caustiques produisent à la longue la désorganisation de la gélatine avec une rapidité d'autant plus grande que ces réactifs sont en solution plus concentrée. Par contre, cette désorganisation ne se produit que très lentement à froid avec les carbonates alcalins ou l'ammoniaque en solution concentrée.

ERRATUM

Rectification; par M. GIRAN.

Une faute d'impression s'est glissée dans mon dernier mémoire, au *Bulletin* du 20 mars. A la page 293, pour la formule (1), *il faut lire* :

$$f\omega = K (t - \theta).$$

Au lieu de :

$$f\omega = k (t - \theta).$$

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 AVRIL 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le 56^e fascicule du *Dictionnaire de Wurtz* ;

Annales de l'Institut Pasteur ;

Revue scientifique ;

Revue générale de chimie pure et appliquée ;

Le Moniteur scientifique de Quesneville ;

Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

Sont nommés membres non résidents :

M. FRAQUET (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 9, avenue de Villiers, à Paris ;

M. SANNA (Andréa), professeur à l'Institut technique de Casale-Montferrato (Italie) ;

M. STIEGLITZ (Julius), ph. D., Kent Chemical Laboratory, University of Chicago, U. S. A. ;

M. AMOUROUX (Gaëtan), licencié ès sciences, 5, rue Bayard, à Toulouse.

Est proposé pour être membre résident :

M. Georges CALLIAS, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, 1, rue des Tournelles, présenté par MM. A. GAUTIER et MOUREU.

M. Maurice PRUD'HOMME a envoyé, pour le *Bulletin de la Société chimique*, un mémoire intitulé : *Relations entre la conductibilité moléculaire des électrolytes et la dilution.*

M. LINDET présente un ouvrage qu'il vient de publier chez Gauthier-Villars, et qui est intitulé : *Le lait, la crème, le beurre et les fromages*. Ce n'est pas, à proprement parler, un traité de laiterie, mais le résumé, avec indications bibliographiques, des principaux travaux qui ont été faits sur la constitution et la composition des laits et de leurs produits, leur analyse, leurs falsifications, etc...

Le côté pratique n'a pas été négligé : mais l'auteur s'est attaché plutôt à formuler les principes scientifiques sur lesquels repose la pratique industrielle.

M. RENGADE entretient la Société des propriétés de quelques oxydes alcalins.

M. NICOLARDOT rappelle les difficultés que l'on éprouve dans l'analyse du minerai de tungstène le plus répandu, le wolfram, par les méthodes ordinaires et il indique le procédé dont il se sert depuis plus de trois ans. Le wolfram, réduit en poudre, même grossière, est attaqué avec une extrême facilité par la potasse ou par la soude en fusion.

L'auteur décrit ensuite les moyens de séparer et de doser successivement les divers éléments qui se trouvent, soit dans la liqueur, soit dans le résidu.

Il ajoute que cette méthode fixe définitivement la formule du wolfram qui, pour quelques chimistes, était une combinaison de bioxyde de tungstène et d'oxyde ferrique. Le wolfram est bien un *tungstate ferreux*, parce que, dans les mêmes conditions, le bioxyde de tungstène ne s'attaque que très difficilement par les alcalis en fusion. Il termine en indiquant quelle est, selon lui, l'étymologie du mot wolfram.

Sur une observation du PRÉSIDENT, M. Nicolardot explique pourquoi il appelle *columbium* l'élément nommé *niobium* et il annonce qu'il portera le débat devant le Congrès de Londres.

M. Nicolardot montre, enfin, comment il a réussi à analyser rapidement les composés et alliages de vanadium par l'emploi de l'acide oxalique.

M. KLING présente une note de M. Hinard : *Sur le dosage de l'extrait sec des laits*.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 22 MARS 1907.

Le procès verbal de la séance du 14 décembre 1906 est lu et adopté.

Les communications suivantes, inscrites à l'ordre du jour, sont faites par leurs auteurs.

M. TARBOURIECH présente au nom de M. G. Burdinat quelques produits résultant de l'action de l'iodure mercurique sur quelques amines grasses libres ou combinées.

En solution aqueuse les chlorhydrates de diméthylamine et de triméthylamine réagissent avec HgI_2 en donnant des chloriodomercures de formule $(\text{AmHCl})_2.\text{HgI}_2$.

En même temps il y a formation d'une certaine quantité d'iodure double de formule $\text{AmHI}.\text{HgI}_2$ qui s'unit au chloriodomercure ci-dessus pour donner un composé mixte répondant à la formule $\text{Am}_2.2\text{HCl}.\text{HI}.\text{HgI}_2$. Ces divers produits peuvent être séparés par cristallisation fractionnée.

Le chlorure de tétraméthylammonium ne réagit pas en solution aqueuse avec HgI_2 . En solution alcoolique on obtient un chloriodomercure simple $(\text{AmCl})_2.\text{HgI}_2$.

Les solutions aqueuses d'amines libres précipitent les solutions de HgI_2 dans IK. On peut isoler de ces précipités des composés de formule $\text{HgI}_2.\text{Am}$. Cette réaction a été utilisée avec la diméthylamine, la triméthylamine et la pipérazine.

M. FAUCON montre qu'en s'appuyant sur les lois de la cryoscopie, on peut obtenir, fort exactement, le point de solidification des liquides solidifiables, sans qu'il soit nécessaire d'avoir à sa disposition la substance absolument pure.

C'est ainsi que les différents auteurs donnent pour l'acide propionique des points de solidification fort divers. Expérimentalement et par des considérations cryoscopiques l'acide propionique se solidifierait à $19^\circ, 6$.

M. AUBOUY, présente quelques sels de Pyramidon :

1° Un sulfate acide $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{N}^3\text{O}, \text{SO}^4\text{H}^2$, obtenu en faisant agir une

molécule d'acide sulfurique sur une molécule de Pyramidon en solution alcoolique ;

2° Un disulfate de monopyramidon $C^{13}H^{17}N^3O, 2SO^4H^2$ préparé par action de deux molécules d'acide sulfurique sur un molécule de pyramidon ;

3° Un azotate $C^{13}H^{17}N^3O, NO^3H$ obtenu par double décomposition entre le chlorhydrate de pyramidon et l'azotate d'argent ;

4° Un chloroplatinate $PtCl^4, 2C^{13}H^{17}N^3O, HCl$, préparé par union directe du chlorure de platine et du chlorhydrate de pyramidon ;

5° Un biphosphate de monopyramidon $C^{13}H^{16}N^3O, 2PO^4H^2$, obtenu par action de deux molécules d'acide phosphorique sirupeux sur une molécule de pyramidon.

L'auteur se propose d'étudier les propriétés de ces divers composés et de continuer l'étude des sels de pyramidon.

Au sujet de cette communication, M. Astruc fait observer qu'avec la pipérazine, il a également obtenu un disulfate de monopipérazine et un diphosphate de monopipérazine, comparables aux sels ci-dessus préparés par M. Aubouy.

A. RAYNAUD communique l'analyse d'un mortier antique. Ce mortier provient de fouilles entreprises à la Grauffessenque, près de Millau (Aveyron) ; les échantillons, durs et de couleur jaunâtre, ont été recueillis au voisinage de fours à potiers remontant à l'époque Romaine.

Ces débris sont constitués en majeure partie par du carbonate de chaux (80 0/0 environ) et par une partie insoluble renfermant de la silice et de l'argile ferrugineuse.

L'analyse a fourni les chiffres suivants :

CO^2	33.7
CaO	44.5
MgO	0.6
Fe^2O^3	1.12
Al^2O^3	1.94
Silice, sable et silicates insolubles...	15.1
Silice soluble	1.66
Sulfates	traces
Eau	0.6
Somme	99.42

La chaux semble donc à peu près saturée par l'acide carbonique. Cette composition rapproche ce mortier Romain de la plupart des mortiers et ciments antiques dont des analyses ont pu être faites.

M. MASSOL fait connaître à la section les nouvelles recherches qu'il a effectuées sur diverses variétés d'antimoine.

Il a déterminé la chaleur de combustion dans le chlore, par un mode opératoire assez simple qui peut rendre des services dans des cas analogues.

L'antimoine étant renfermé dans une ampoule en verre très mince, on introduisait l'ampoule dans un ballon en verre vert de 250 cc, environ de capacité; on étirait le col, on remplissait de chlore pur et sec et l'on scellait à la lampe,

Le ballon étant ensuite placé dans le calorimètre, on brisait l'ampoule par quelques brusques secousses; la combustion s'effectuait avec éclat et l'on déterminait la quantité de chaleur dégagée.

L'opération terminée, on brisait la pointe du ballon sous l'eau salée fortement acidulée d'acide chlorhydrique; le ballon se remplissait à une bulle près, on mesurait le liquide qui donnait le volume du chlore absorbé.

Voici les résultats obtenus pour $\text{Sb sol} + \text{Cl}^{\text{gaz}} = \text{SbCl}^{\text{liq}} + Q$.

Antimoine pur cristallisé.....	+ 105,7 ^{Cal}
— électrolytique en plaques.....	101,1
— électrolytique en plaques.....	104,1
— électrolytique en poudre cristalline.....	100,8
Moyenne.....	102,9
Antimoine noir amorphe précipité par le zinc à froid (divers échantillons).	{ 98,4 106,0 109,0
Moyenne.....	+ 104,5
Antimoine noir amorphe électrolytique (deux échantillons)...	{ 104,7 111,5
Moyenne.....	+ 108,1

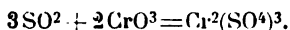
Tous ces nombres diffèrent peu du chiffre indiqué par Thomsen 104^(es). 87 (*Therm. Unters.* t. 2, p. 330).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 61. — Sur l'isomérisie des sulfates de chrome et sur l'état dissimulé ; par Albert COLSON.

Je laisse de côté les modifications du sulfate violet par la chaleur, question complexe qui, depuis Berzélius, a été l'objet de nombreux travaux, et qui a été mise au point par les recherches de Favre et Valson et surtout par celles de M. Recoura. Je veux uniquement étudier ici les sulfates chromiques normaux dans lesquels le chrome et l'acide sont dans les proportions $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$.

La formation de ces corps est si peu connue que l'équation qui sert habituellement à exprimer la réaction classique du gaz sulfureux sur une dissolution d'anhydride chromique CrO^3 ,



n'est qu'une fiction. Ce n'est pas *un* sulfate chromique qui prend naissance, ce sont de *nombreux* sulfates qui doivent être considérés comme des types de séries nouvelles. Dès qu'on change, en effet, les conditions de température, de dilution et de durée, tantôt la solution étendue ne précipite pas sensiblement par le chlorure de baryum, tantôt, le tiers de l'acide est entraîné par le réactif, parfois les deux tiers. Et comme l'abaissement cryoscopique ne varie pas sensiblement pendant ces transformations, c'est que la molécule de ces sels si différents renferme comme terme constant $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$ non condensé.

Ce point demande une explication :

Lorsqu'on soumet à la cryoscopie diverses solutions d'acide sulfurique, on trouve :

Un abaissement de 2°,45 pour une dissolution à 0^{mol} 6 par litre.

Un abaissement de 1°,24 pour une dissolution à 0^{mol} 36 par litre.

Cette proportionnalité entre l'abaissement et la dilution montre que l'ionisation qui augmente beaucoup avec la dilution, n'a ici qu'une influence négligeable. Pareillement, quand on combine cet acide avec l'oxyde chromique Cr^2O^3 pour avoir soit un sulfate violet, soit un sulfate vert, l'abaissement moléculaire s'abaisse

dans la proportion de 3 à 1, dans la solution concentrée comme dans la solution étendue ; dans cette expérience, l'oxyde possède une influence considérable mais l'ionisation est négligeable comme nous le verrons (voir à la fin de ce mémoire), et l'on peut conclure, conformément à la théorie de M. Mathias, que l'oxyde chromique a pour effet d'associer 3 molécules sulfuriques. En d'autres termes dans les sels verts, comme dans le sulfate violet, Cr^3 est uni à 3 molécules sulfuriques.

La thermochimie montre d'ailleurs que tout l'acide est en combinaison, car l'eau de baryte ou la potasse ajoutée aux solutions vertes, en quantités minimales donnent toujours des manifestations thermiques inférieures à celles que donneraient des traces d'acide libre :

1,18 mol $\text{Ba}(\text{OH})^2$ diss. par molécule $\text{Cr}^3(\text{SO}^4)^3$ dégage $\frac{27200}{18}$
calories au lieu de $\frac{36800}{18}$ que fournirait de l'acide libre.

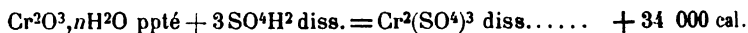
1^{re} Mode de préparation. — Appelons, avec M. Recoura, acide dissimulé l'acide qui résiste à froid au chlorure de baryum, et acide salin celui qui précipite par ce réactif ; et indiquons sommairement comment on peut préparer ces divers composés isomériques ou métamériques.

Dans les préparations qui suivent, un point délicat consiste à éviter toute élévation de température afin de ne pas obtenir de polymères.

Sulfate tridissimulé $\text{Cr}^3(\text{SO}^4)^3$. — A cet effet, il convient d'opérer sur des solutions étendues et partiellement congelées par mélange réfrigérant. L'acide sulfureux doit passer assez lentement pour que la durée de la transformation relative à 20 gr. d'acide CrO^3 soit d'environ 3 heures. Une saturation trop rapide détermine parfois une formation d'acide libre. On prélève de temps à autre des échantillons, et on arrête le courant sulfureux au moment où la dissolution, traitée par un léger excès d'ammoniaque et filtrée, perd toute teinte jaune sans cependant décolorer le permanganate.

Vers 4°, dans ces conditions, j'ai obtenu un sulfate dont la molécule traitée par 0^m01,4 BaCl^2 dégage 2250 cal, puis reste insensible à une nouvelle addition de réactif. Le produit renferme donc moins de 0,4/3 radicaux SO^4 dissimulés. Le sel ainsi obtenu, rapidement évaporé dans le vide sec sitôt la préparation, répond au bout de 3 semaines à la composition $\text{Cr}^3(\text{SO}^4)^3 6\text{H}^2\text{O}$.

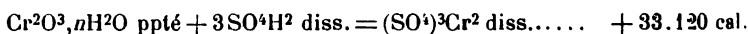
Décomposé par la potasse dissoute (6 KOH) sitôt sa préparation et vers 5°, une mol. de ce sel dégage 60.200 calories, c.-à-d. que :



2° *Mode de préparation.* — Ce composé n'est pas le sulfate tri-dissimulé pur. J'ai obtenu ce dernier avec moins de 1/40 d'impuretés en partant des écailles vertes que l'on vend dans le commerce sous le nom de sulfate chromique. Celles-ci semblent provenir de l'évaporation d'une dissolution d'oxyde chromique dans une quantité d'acide sulfurique insuffisante à la formule $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$. Après avoir dissous ces écailles, j'ajoute l'acide manquant ; puis après avoir abandonné la solution au soleil pendant plusieurs mois, je l'évapore à l'air ambiant. Le magma obtenu, repris à froid par l'alcool à 70 0/0 se sépare en sulfate violet insoluble et en sulfate vert soluble. Renforçons en alcool la partie soluble jusqu'à séparation d'une petite quantité d'huile, et évaporons dans le vide sec la solution alcoolique surnageante. Quand le magma est à peu près sec, abandonnons-le encore pendant trois semaines dans le vide en présence de l'anhydride phosphorique. Il se fait un dépôt semblable au précédent, déliquescent, et qui, d'après l'analyse, répond à la composition :

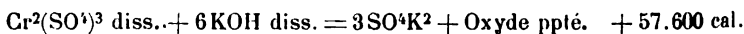


Le chlorure de baryum n'a pas d'action immédiate sur ses dissolutions froides. La chaleur de dissolution dans l'eau est 13900 cal. par mol. $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$ et la chaleur de décomposition par la potasse en dissolution est de 61.080 cal. c.-à-d. que :



Sulfates bidissimulés. — Quand on abandonne à elle-même une dissolution de sulfate vert obtenue par l'action du gaz sulfureux sur l'anhydride chromique CrO^3 refroidi, on constate qu'un radical SO^4 passe à l'état salin, c'est-à-dire qu'il devient sensible à l'action du chlorure de baryum.

L'action est assez lente dans la glace fondante, mais elle est rapide à 15°. Quand le tiers de l'acide a passé à l'état salin (ce dont on peut s'assurer par la calorimétrie ou même directement), la composition de la liqueur conserve une certaine fixité, et la décomposition totale par la potasse dégage environ 57.600 cal. ce qui pour la formation du sel par la réaction inverse correspond à 36.600 calories :



On constate de plus, et nous reviendrons sur ce point, que le passage d'un radical dissimulé à l'état salin correspond à l'introduction d'une molécule d'eau de constitution dans la molécule saline. Cette fixation d'eau est possible de plusieurs manières, ce qui implique l'existence de sulfates isomères, c'est-à-dire de toute une classe de sulfates bidissimulés. De fait, en abandonnant 2 ou 3 jours, vers 4° ou 5°, le *sulfate vert* obtenu par M. Recoura en séchant à 90° le sulfate violet en poudre, il se fait un sulfate bidissimulé qui n'a pas la même résistance électrique que le précédent toutes choses égales, et sur lequel l'action d'1 mol. BaCl_2 n'est pas non plus identique. Le dégagement par molécule BaCl_2 agissante n'est que 5.900 calories, tandis qu'il est de 7.000 calories avec le sel précédent.

Sulfates monodissimulés. — Les corps de ce groupe semblent se produire par l'action prolongée de l'eau sur les sulfates verts mono et bidissimulés, surtout en dissolutions étendues. Mais il est excessivement difficile d'obtenir ces composés à l'état de pureté, parce que la réaction se poursuit sans cesse et donne du sulfate tridissimulé qui paraît être le sulfate violet ou l'une des formes du sulfate violet, car la couleur et l'hydratation du sulfate violet ne me paraissent pas toujours bien constantes.

Dans des dissolutions vieilles de 15 à 18 mois, j'ai toujours pu au moyen de l'alcool séparer de notables quantités de sulfate violet.

La chaleur de décomposition d'une solution monodissimulée par la potasse dissoute se rapproche de 43.500 calories.

En résumé, nous venons de rencontrer trois classes de sulfates verts :

1° Les sulfates tridissimulés de forme $\text{Cr}^3(\text{SO}_4)^3 + 6\text{H}_2\text{O}$, caractérisés par une chaleur de formation de 33.000 calories environ à l'état dissous.

2° Les sulfates bidissimulés de forme $\text{Cr}^2(\text{SO}_4)^3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Cr}^3(\text{SO}_4)^3 + 7,5\text{H}_2\text{O}$ suivant le degré de dessiccation, et dont la chaleur de formation à l'état dissous s'élève à 36.600 calories.

3° Les sulfates monodissimulés toujours impurs dont la chaleur de formation à l'état dissous est environ 43.500 calories.

Le sulfate violet ayant pour chaleur de formation à l'état dissous 49.200 calories ne contient pas de radicaux dissimulés, et paraît être le terme ultime de la série.

J'insiste peu ici sur l'état solide des sels. Je reviendrai sur ce

sujet dans un autre mémoire où je traiterai la question des condensations salines.

De l'état dissimulé. — En quoi consiste l'état dissimulé ? Est-ce une forme particulière de la combinaison ainsi que M. Wyroutboff (1) l'admet ? « Dans les sels proprement dits, dit-il, l'intégrité des 2 molécules (base et acide) est respectée ; au contraire si l'intégrité est atteinte, s'il y a élimination d'eau, le produit n'est plus un sel, mais un éther dans lequel les caractères propres de l'oxyde et de l'acide sont partiellement ou totalement dissimulés. »

C'est le sel vert de M. Recoura qui a servi de principal prétexte aux conclusions que l'on vient de lire. Effectivement les dissolutions de ce sel sont comparables aux dissolutions d'éthers organiques au point de vue de leur résistance à l'action de l'eau. Et il est non moins vrai, comme le fait observer ailleurs M. Wyroutboff, que les dernières traces d'acide qui si souvent résistent aux réactifs sont à l'état de sels condensés. Sur tous ces faits nous sommes parfaitement d'accord, au point que j'ai même démontré la possibilité de déplacer la base d'un sulfate alcalin par un excès d'oxyde de zinc ou par un excès de sesquioxyde de chrome. Mais l'interprétation théorique, la notation, que M. Wyroutboff a tirée de ces faits, si bien commentés pourtant, me semble d'une inspiration moins heureuse. L'on ne peut se servir de la définition des éthers pour distinguer l'état dissimulé de l'état salin, puisque c'est la constitution des sels qui a servi à définir les éthers.

D'autre part, la résistance aux réactifs n'entraîne pas une nouvelle conception de la combinaison chimique que l'on puisse opposer à la constitution des sels, surtout si l'on remarque que la résistance aux réactifs n'est pas caractéristique de la fonction éther : les éthers des alcools secondaires et surtout ceux des alcools tertiaires sont parfois très rapidement décomposés par l'eau, et ce sont cependant des éthers !

En réalité, dans un sel, l'acide et la base sont certainement combinés ; la thermochimie ne laisse aucun doute à ce sujet. Or une combinaison implique un échange de valences. Par exemple, une combinaison chromique dérivée de $\text{Cr}(\text{OH})^6$ résulte du remplacement d'un certain nombre de groupes OH par d'autres radicaux équivalents, bref une élimination d'eau en présence des acides. C'est l'expression même des lois fondamentales de la chimie (proportions multiples et définies) et la fécondité de cette expression n'est plus à démontrer.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1902, t. 27, p. 673.

Admettre que dans un sel il y a simple juxtaposition de l'acide à la base, c'est oublier que dans les combinaisons résultant de la juxtaposition de corps saturés, le type chimique change (la valence varie). Ainsi PCl_3 en fixant du chlore Cl_2 cesse d'être un composé phosphoreux et devient un composé phosphorique; de même l'acide métaphosphorique PO_3H en se juxtaposant à une base, ne donne pas un métaphosphate comme le voudrait l'hypothèse de M. Wyruboff, il fournit un orthophosphate. On m'objectera qu'il s'agit de sels dissous, et qu'il est possible qu'un oxyde se dissolve dans un acide sans échanger de valences en dépit de l'effet thermique dû à la dissolution de l'oxyde. Mais d'abord une dissolution se fait en proportions quelconques; ensuite, s'il y avait simple dissolution d'oxyde chromique dans une dissolution de 3/10 mol. SO_4H_2 , le point de congélation du solvant — $1^{\circ},25$ serait abaissé par l'oxyde dissous. Au contraire il se relève à $-0,41$ comme si les 3 molécules sulfuriques se groupaient en un faisceau compact. Et ce nombre $-0,41$, on l'a vu, s'applique au sel violet et aux sels verts dissimulés. Les deux solutions sont donc à froid dans un état assez semblable, et on montrera que toutes deux s'altèrent de la même façon par la chaleur.

Si la simple juxtaposition de $\text{Cr}^3(\text{OH})_6$ à l'acide sulfurique donnait le sulfate violet, il faudrait une 2^e action chimique, une élimination d'eau, pour fournir le sulfate dissimulé. J'ai constaté que cette seconde action absorbe une grande quantité de chaleur. En d'autres termes, la formation du sulfate vert dégage moins de chaleur que la formation du sulfate violet. Or celui-ci prend nécessairement naissance tout d'abord s'il résulte de la juxtaposition des constituants; par conséquent, il ne pourrait de lui-même, sans changement de conditions, prendre la forme dissimulée, donner une réaction endothermique. De là résulte que le contact direct de l'oxyde chromique avec l'acide sulfurique ne saurait fournir un sel à radicaux dissimulés. C'est le contraire que j'ai constaté en mettant l'oxyde chromique précipité et en excès au contact d'acide sulfurique à 1 mol. par litre, à froid.

Enfin la base des sels verts dissimulés, exactement précipitée par la potasse, ne dégage pas la même quantité de chaleur que les sels violets dans les mêmes conditions, nous l'avons surabondamment démontré ci-dessus.

Constitution des sultates dissimulés. — En somme l'état salin et l'état dissimulé sont l'un et l'autre des états combinés résultant par conséquent d'un échange de valences.

Chaque fois qu'un radical SO^4 passe de l'état dissimulé à l'état salin, la molécule de sulfate fixe une molécule d'eau constituante.

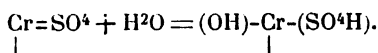
Pour démontrer ce fait, il faut admettre que *deux molécules de même grosseur et qui sont sans action sur le solvant occupent le même volume à l'état dissous*.

Si alors une molécule de sulfate chromique violet et une molécule de sulfate chromique tri-dissimulé n'avaient aucune action sur le solvant, les solutions de ces deux sels répondant à une formule commune $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$, auraient sensiblement même densité. Les expériences les plus variées m'ont démontré que la solution violette se contracte toujours, et que la contraction est sensiblement de 48 cc. correspondant au poids 3×18 d'eau, ou $3\text{H}_2\text{O}$.

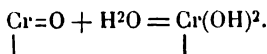
Le sel tri-dissimulé renferme donc 3 mol. d'eau de moins que le sel violet. Admettons que le sel tri-dissimulé ne contienne pas d'eau, son expression simplifiée sera $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$. L'expression simplifiée du sel violet aurait pour forme $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3(\text{H}_2\text{O})^3$; celle d'un sulfate bi-dissimulé serait $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3(\text{H}_2\text{O})$, etc.

L'étude des contractions des dissolutions montre donc aussi que dans tous les sulfates verts, l'eau et les 3 radicaux SO^4 , dissimulés ou non, sont en combinaison; autrement dit, ils résultent d'un échange des valences. Cet échange est possible de plusieurs manières, cela n'est pas douteux, de sorte que l'on est conduit à admettre l'existence de plusieurs sels isomères de formule $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3.\text{H}_2\text{O}$.

L'une des manières d'envisager l'introduction de l'eau dans la molécule est de changer un groupe $\text{Cr}=\text{SO}^4$ en groupe $(\text{OH})-\text{Cr}(\text{SO}^4\text{H})$.



Si le sel vert renferme un groupe $\text{Cr}=\text{O}$, l'introduction d'eau se fera en vertu du mécanisme connu :



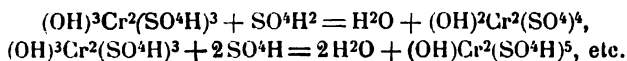
Le premier symbole a l'avantage de montrer que l'hydrolyse nécessite deux temps distincts dans le cas des radicaux dissimulés; tandis que dans les sels ordinaires, le deuxième temps seulement est nécessaire. Or on sait que la double décomposition entre deux sels dissous s'explique par l'hydrolyse partielle des sels. Dans le cas des sels dissimulés, le premier temps de l'hydrolyse n'a pas pour effet la mise en liberté d'une petite quantité d'acide

qui, au contact de la baryte résultant de l'hydrolyse de BaCl_2 , fournirait aussitôt SO^4Ba ; il a pour effet une modification moléculaire interne qui donne la forme saline $\text{Cr-SO}^4\text{H}$.

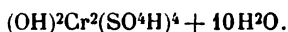
||

Au contraire le seul effet de l'hydrolyse sur la forme saline est de rendre libre une moléc. SO^4H^2 . C'est pourquoi les radicaux salins précipitent immédiatement.

Sels acides. — Remarquons encore que si le sulfate violet a la forme $(\text{OH})^3\text{Cr}^2(\text{SO}^4\text{H})^3$, une nouvelle quantité d'acide pourra réagir sur les oxhydroyles basiques et donner par exemple



Des sels acides de ce genre existent. Ils se forment quand on réduit par le gaz sulfureux une dissolution froide d'acide chromique dans l'acide sulfurique concentré : l'acide alors n'est pas dissimulé. En opérant sur un mélange $(2\text{CrO}_3 + 3\text{SO}^4\text{H}^2)$ étendu de son poids d'eau, j'ai obtenu un magma qui, essoré, lavé avec un peu d'eau et séché sur plaque poreuse, laisse un corps de formule



Dans ce sel, la 4^e molécule d'acide dégage 16700 cal. au contact d'une seule molécule de potasse KOH; elle eût donné 15700 cal. si elle eut été libre.

Ionisation des solutions. — J'ai dit que dans toutes ces dissolutions l'abaissement cryoscopique relatif à une teneur fixe en sel anhydre $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$, est sensiblement constant. Il est peut-être un peu plus faible dans le cas du sel violet, mais dans les dissolutions anciennes la différence n'apparaît pas nettement.

J'ai conclu de là que toutes les dissolutions renferment la molécule $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$ et je ne reviens pas sur les raisons que j'ai données au début de ce mémoire et à propos de l'état dissimulé. Toutefois, comme dans les dissolutions de chlorures alcalins l'ionisation intervient au point de changer considérablement la valeur de l'abaissement cryoscopique, il y avait lieu de s'assurer si dans le cas des sulfates chromiques cette cause ne joue pas un rôle plus ou moins considérable. J'ai donc mesuré la conductivité des dissolutions chromiques. Cette quantité est, comme on le sait, en rapport avec le degré d'ionisation des dissolutions.

D'une manière générale, la conductivité augmente avec la dilution : les dissolutions chromiques ne font pas exception à cette remarque. Mais quand la conductivité, c'est-à-dire quand le nombre

des ions augmente, l'abaissement cryoscopique moléculaire doit diminuer en vertu de l'hypothèse d'Arrhénius. Dans le cas des sels chromiques la diminution est insensible. Quand la dilution varie de simple en double, l'abaissement passe de 0,84 ou 0,85 (solution à 2/10 $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$ par litre) à 0,42 (solution à 1/10 mol. par litre); au contraire la conductivité, qui déjà diffère beaucoup suivant la nature du sel, varie dans des proportions considérables comme l'indique le tableau suivant :

	Conductivité des dissolutions chromiques	
	Solution à 2/10 mol.	Solution à 1/10 mol.
Sulfate préparé à 90° (bidissim.).....	0.0198	0.0113
Sulfate bidissimulé.....	0.0130	0.0081
Sulfate bidissimulé + monodissimulé..	0.0142	0.0088
Sulfate violet.....	"	0.0078

Les variations de la conductivité ou, si l'on préfère, le degré d'ionisation des liqueurs n'a donc pas d'influence sensible sur la valeur de l'abaissement cryoscopique moléculaire, dans le cas des *sulfates chromiques* verts ou salins.

N° 62. — Sur la réduction de l'acide molybdique, en solution, par le molybdène et le titrage des solutions réductrices par le permanganate; par M. Marcel GUICHARD.

Le degré auquel s'arrête la réduction de l'acide molybdique ou des molybdates, en solution, par les métaux, dépend du métal employé et aussi de l'acidité de la solution.

La réduction se poursuit jusqu'au sel de sesquioxyde par l'emploi, en liqueur acide, du zinc, du cuivre, de l'amalgame de sodium.

Lorsqu'on emploie comme réducteur le molybdène, réduit dans l'hydrogène, l'acidité de la liqueur joue un rôle important.

Si la liqueur renfermant MoO^3 est neutre, l'action du métal se poursuit jusqu'au molybdate de molybdène ou oxyde bleu. Si cette liqueur est assez peu acide, le molybdate de molybdène est assez stable et le métal ne pousse pas plus loin la réduction. Il faut pour cela, comme je l'ai déterminé, que la liqueur renferme moins de 200 gr. de gaz chlorhydrique par litre, ou moins de 560 gr. d'acide sulfurique SO^4H^2 par litre.

Au delà de ces concentrations, le molybdate de molybdène est décomposé, au moins partiellement, par l'acide, en sulfate ou en chlorure d'un oxyde de molybdène inférieur et en acide molyb-

dique qui reste en solution (1). Dans une telle solution, le molybdène métallique peut poursuivre son action réductrice sur l'acide molybdique libéré. La totalité du molybdène dissous est alors amenée à un degré d'oxydation inférieur à celui de l'oxyde bleu. La solution devient brune.

Ce degré inférieur a été fixé à MoO^3 par Berzélius, puis par Rammelsberg (2). Je suis arrivé à un résultat différent.

Rammelsberg partait d'une solution chlorhydrique de molybdate d'ammoniaque qu'il mettait en contact avec du molybdène réduit. En poussant la réduction aussi loin que possible, il obtient par des titrages au permanganate des nombres peu concordants. La présence d'acide chlorhydrique rend ces titrages incertains.

Je suis parti du composé $\text{MoO}^3, \text{SO}^3$ de Schultze et Sellak.

Ce composé est mis en solution avec une quantité d'acide sulfurique, telle que l'oxyde bleu ne puisse se former; on le maintient à l'abri de l'air, en vase bouché ou scellé, au contact de quantités de molybdène pulvérulent dix fois ou vingt fois plus considérables qu'il n'est nécessaire pour la transformation en sulfate de bioxyde.

Après plusieurs mois de contact, on analyse la solution brune obtenue, en évitant le contact de l'air.

Les résultats sont les suivants :

	I.		II.
Molybdène	70.30	70.35	70.63
Oxygène	29.69	29.64	29.36

Ce qui correspond à un sel d'oxyde Mo^2O^3 (calculé : Mo, 70.58; O, 29.41); l'oxyde MoO^2 exigerait : Mo, 75; O, 25.

Méthodes d'analyse. Molybdène. — Un poids convenable de liqueur est évaporé, puis doucement calciné au-dessous du rouge, jusqu'à ce que l'anhydride molybdique qui reste ait un poids constant. Pour cela on suspend, à quelques centimètres au-dessus du liquide contenu dans une capsule, un têt à rôtir et on fait passer horizontalement la flamme d'un fort bec de gaz entre la capsule et le têt à rôtir. De cette façon, la liqueur sulfurique est chauffée, à la partie supérieure seulement, par réverbération, et l'évaporation se poursuit jusqu'à sec, sans ébullition et très rapidement. J'ai vérifié que l'on peut ainsi évaporer plusieurs fois de l'acide sulfurique sur de l'anhydride molybdique, sans modifier son poids.

(1) GUICHARD, *Ann. Ch. Ph.* (7), t. 23, p. 535; 1901.

(2) RAMMELSBURG, *Pogg. Ann.*, t. 127, p. 281; 1864.

Oxygène. — Le titrage de l'oxygène se fait au permanganate : on détermine la quantité de liqueur permanganique nécessaire pour faire passer l'oxyde inférieur à l'état d'oxyde MoO_3 . Connaissant la quantité de molybdène correspondant, on calcule l'oxygène qui lui était combiné, avant l'action du permanganate.

Le titrage se fait sur une quantité pesée de liqueur que l'on maintient dans une atmosphère d'hydrogène pendant le titrage.

Pour *fixer le titre* de la liqueur permanganique, on s'adresse d'ordinaire à différents réducteurs qui ont tous été plus ou moins critiqués. Afin d'avoir des résultats de quelque exactitude, j'ai titré le permanganate avec du fer réduit dans l'hydrogène, à température élevée : on prépare du sesquioxyde de fer pur par précipitation de chlorure ferrique pur, lavage et forte calcination. On en pèse une quantité convenable que l'on réduit jusqu'à poids constant; le poids du métal réduit doit être très voisin du poids calculé (trouvé dans différents essais, pour 100 d'oxyde : 70.07; 69.99; 70.07; 70.03 de fer; calculé : 69.96). Le métal réduit est dissous dans l'acide sulfurique, dans une atmosphère d'hydrogène, puis oxydé avec la liqueur permanganique à titrer. La quantité de liqueur employée est *pesée* dans une burette de forme spéciale; on a ainsi moins de causes d'erreurs que dans les opérations en volume et le titrage n'est pas beaucoup plus long.

Possédant du sesquioxyde de fer de pureté vérifiée, par réduction dans l'hydrogène, on pourrait aussi l'employer pour titrer des liqueurs permanganiques, en le rendant soluble dans les acides par la méthode connue au bisulfate fondu. On dissoudrait ensuite et on le réduirait par le zinc pur. J'ai toujours préféré partir du fer réduit.

Conclusion. — Ainsi la solution brune obtenue dans la réduction en liqueur acide de l'acide molybdique par le molybdène renferme, non un sel de bioxyde, mais un sel d'oxyde Mo^3O_5 . Si l'on rapproche cette conclusion des résultats trouvés, en employant d'autres réducteurs, notamment par Bailhache (1) et par Klason (2) on est conduit à penser que le bioxyde de molybdène ne donne pas de sels. En adoptant cette conclusion, il faut donner à l'oxyde bleu de molybdène, au lieu de la formule $\text{MoO}_2, 4\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$, la formule $\text{Mo}^3\text{O}_5, 3\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ qui est équivalente.

(Laboratoire d'enseignement de la chimie appliquée
à la faculté des sciences de Paris.)

(1) BAILHACHE, *C. R.*, t. 132, p. 148; 1901.

(2) KLASON, *D. Ch. G.*, t. 34, p. 475; 1901.

N° 63. — Sur les alliages de nickel et d'étain ;
par M. Em. VIGOUROUX.

Le bronze, c'est-à-dire l'alliage de cuivre et d'étain, a joué un rôle considérable dans l'histoire de la métallurgie et si l'acier a réussi à conquérir le premier rang, au point de vue du chiffre de la consommation, il faut bien reconnaître que le bronze n'a pas encore son rival lorsqu'il s'agit de l'industrie spéciale de nombreux objets fabriqués.

Cette simple considération amène à pressentir combien pourraient être fécondes, en résultats pratiques, les recherches que l'on pourrait orienter sur un bronze d'une nature tout autre, sur l'alliage de l'étain non avec le *cuivre rouge*, mais avec ce métal qu'on désigne parfois sous le nom de *cuivre blanc* et plus communément le nickel, corps qui, par certains de ses caractères, tenant du cuivre d'une part et du fer d'autre part, viendrait apporter à ces sortes d'alliages des qualités de l'un et de l'autre et pourrait faire espérer des utilisations aussi nouvelles qu'insoupçonnées jusqu'à ce jour.

Les recherches sur ce genre de corps à l'état pur, sont encore peu nombreuses ; je me suis engagé dans cette nouvelle voie et viens apporter aujourd'hui quelques résultats.

Inutile de dire qu'ils n'ont été obtenus qu'en utilisant les métaux préparés par mes soins dans le plus grand état de pureté. Pour commencer, je n'exposerai que ce qui a trait à des alliages renfermant plus de 65 0/0 d'étain. Ils ont été l'objet d'un certain nombre d'essais, dont trois principaux.

ESSAI I. — Un premier alliage est préparé en prenant un poids d'étain sensiblement supérieur à celui du nickel. Dans une petite nacelle en magnésie est étalée de la poudre de nickel et au-dessus un petit lingot d'étain est posé. Le récipient, ainsi chargé, est introduit à l'intérieur d'un tube en porcelaine que l'on fait parcourir par un courant lent d'hydrogène pur et sec et le tout est chauffé dans un petit four Schlœsing. Après la chauffe, qui a duré une moyenne de trois quarts d'heure et qui a amené le ramollissement du tube en porcelaine, l'ensemble de l'appareil est abandonné à un refroidissement très lent.

Le produit, résultant de cette première expérience, se présente sous la forme d'un culot fondu, homogène à l'œil nu, ayant pour composition :

Nickel.....	26.22 %
Etain.....	73.64
	99.86

C'est un lingot de nuance gris de fer, à texture cristalline, dur (difficilement rayé par une pointe d'acier); cassant (il suffit de le laisser tomber sur la pierre pour qu'il se brise) et facilement pilé à l'aide du mortier d'Abich. Enfin il est sonore et sans action sur l'aiguille aimantée.

L'acide chlorhydrique le détruit d'une façon complète et le tout entre en dissolution; il en est de même de l'acide sulfurique. L'acide azotique en désagrège les fragments peu à peu et complètement, mais il n'y a pas dissolution: il apparaît une poudre blanche d'acide métastannique, en même temps que du bloc se détachent de petits fragments métalliques, brillants et d'apparence cristalline.

ESSAI II. — La proportion d'étain est augmentée; ce dernier, toujours sous forme de lingot, est encore posé sur la poudre de nickel et l'opération est conduite comme dans le premier essai.

Le culot, complètement fondu et d'apparence homogène dans la plupart de ses points, renferme :

Nickel.....	16.37 %
Etain.....	83.65
	100.02

Ce lingot est dur, cassant, à section grisâtre tirant sur le bleu; il présente à la surface un certain nombre de soufflures dont les cavités sont emplies d'une foule de petits cristaux parfaitement discernables à l'œil nu. Il ne manifeste pas la sonorité du précédent et n'agit pas sur le barreau aimanté.

Les acides chlorhydrique et sulfurique le dissolvent à la façon du premier alliage; quant à l'acide azotique, il l'attaque avec dégagement de vapeurs nitreuses, apparition d'acide métastannique et d'un résidu métallique, cristallin, sans qu'il y ait dissolution de nickel.

ESSAI III. — La proportion d'étain à incorporer est portée à un taux encore plus élevé que dans le second cas. Après chauffe et refroidissement, dans les mêmes conditions antérieures, on trouve un culot homogène titrant :

Nickel.....	6.93 %
Etain.....	92.71
	99.64

L'alliage, d'aspect blanc bleuâtre, ressemble suffisamment à de l'étain; il se laisse couper facilement, s'aplatit aisément, n'est ni

sonore ni magnétique ; toutefois il présente une dureté un peu plus grande que ce dernier métal et montre une surface sillonnée de stries.

L'acide chlorhydrique l'attaque encore et le dissout complètement ; de même l'acide sulfurique. L'acide azotique, à une teneur ne dépassant 50 0/0, le ronge peu à peu en formant encore de l'acide métastannique et en isolant de nombreux petits grains métalliques. On ne trouve que très peu de nickel dans la liqueur d'attaque.

L'analyse de ces alliages est effectuée par une attaque à l'eau régale peu chargée d'acide azotique qui le dissout complètement. Après évaporation au bain marie jusqu'à siccité, de façon à chasser l'excès d'acide azotique, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu. Dans cette nouvelle solution, l'étain est précipité à chaud par l'hydrogène sulfuré et, de la liqueur filtrée, le nickel est généralement éliminé au moyen de la potasse. Quelquefois il est transformé en sulfate double de nickel et d'ammoniaque et dosé par électrolyse.

Conclusions. — 1° Par action directe du nickel et de l'étain purs on forme des alliages dont les teneurs respectives en étain sont : 73,64 0/0, 83,65 0/0 et 92,71 0/0, le reste étant uniquement constitué par du nickel ;

2° Le premier possède la particularité d'être sonore, comme certains bronzes ordinaires, et ils présentent tous les trois, le caractère commun d'être *non magnétiques* (ce qui porte à admettre que le nickel ne s'y trouve pas à l'état libre) et d'abandonner, sous l'action de l'acide azotique, un résidu métallique, généralement cristallin. Il sera démontré que ces différents résidus, issus d'alliages à teneurs variables, présentent la même composition et que cette dernière répond à la formule d'un composé défini.

N° 64. — Sur la nature du corps retiré de certains alliages riches de nickel et d'étain ; par M. Émile VIGOUROUX.

Dans la précédente communication, j'ai montré comment on peut séparer de certains *bronzes de nickel substitué* au cuivre et riches en étain, des corps métalliques, d'apparence généralement cristalline, et il a été exposé qu'ils possédaient tous la même composition. Cette dernière répond à la formule NiSn qui exige : nickel 33.24 0/0 ; étain, 66.76 0/0.

Pour isoler la substance NiSn , il suffit de soumettre l'un quel-

conque de ces alliages à des attaques alternées à l'acide azotique chaud et à la potasse caustique en fusion. On termine par un lavage avec le même acide en solution étendue.

Le premier lingot, titrant 73.64 0/0 d'étain, est concassé grossièrement, puis traité à chaud, par une solution d'acide azotique à 25 0/0. Un peu de nickel entre en solution dès le début, mais, sous peu, il n'en passe que des quantités excessivement faibles. La majeure partie de l'acide métastannique étant éliminée par décantation, on enlève ce qui peut encore souiller le résidu métallique, en l'attaquant au creuset d'argent, à l'aide de la potasse caustique fondue. Trois traitements analogues sont nécessaires pour le départ de la totalité de l'étain libre. Le produit est lavé, une dernière fois, dans de l'acide azotique étendu et finalement le résidu se trouve constitué par un nouvel alliage dans lequel la teneur en étain est descendue de 73.64 à un chiffre voisin de 66.76 0/0.

L'analyse donne, en effet :

	I.	II.
Nickel	33.45 %	33.37 %
Etain	66.88	66.26
	100.33	99.63

Le second lingot, au titre de 85.65 0/0, est soumis au même traitement. L'acide azotique chaud, qui produit d'abord un dégagement de vapeurs rutilantes, ne dissout pas de nickel ; ce n'est qu'après désagrégation complète du culot que ce liquide, continuant à agir, amène un peu de ce métal à l'état de solution. Après trois séries d'actions alternées, à l'acide azotique et à la potasse en fusion, la teneur du culot est descendue à 71.33 0/0. Par une quatrième, plus énergique encore, avec digestion finale dans l'acide azotique bouillant, opérations qui ont pour effet d'entraîner un peu de nickel en même temps que beaucoup d'étain, la substance résiduelle est amenée à une teneur très voisine de la formule correspondant à NiSn. A partir de cette teneur, de nouvelles attaques ne font plus baisser la proportion d'étain. On trouve alors :

	I.	II.
Nickel	33.20 %	33.74 %
Etain	66.06	66.41
	99.26	100.12

Le troisième lingot, d'une contenance en étain atteignant 92.71 0/0, ne perd encore que des proportions excessivement faibles de nickel, tandis qu'il se dépouille de très grandes quantités

d'étain lorsqu'on l'attaque par une solution chaude d'acide azotique à une teneur ne dépassant pas 50 0/0. En réitérant la double action de l'acide et de la potasse et lavant finalement le résidu avec l'acide nitrique étendu, on isole encore un corps répondant sensiblement à la formule NiSn.

L'analyse donne, en effet :

	I.	II.
Nickel	33.97 0/0	32.79 0/0
Etain	66.57	66.24
	100.54	99.03

Propriétés. — La substance NiSn se présente généralement sous la forme d'une poudre cristalline, blanc d'argent, qui montre, au microscope, des facettes brillantes très nettes et absolument dépourvues d'acide métastannique; au contact de l'air acide du laboratoire, elle prend un aspect plus foncé. Son action est nulle sur l'aiguille aimantée. Sa densité, prise dans la glace fondante, est voisine de 8.44 (moyenne de trois déterminations); sa densité calculée serait 7.93 : la formation de ce corps est donc accompagnée d'une contraction.

Le chlore n'agit pas à froid; dès le rouge, il y a formation des deux chlorures et la nacelle se vide complètement; dans le tube, on constate la présence de paillettes de chlorure de nickel anhydre, le chlorure d'étain ayant été entraîné plus loin. L'oxygène brûle ce corps encore au rouge, mais avec incandescence; il apparaît, dans la nacelle, une masse fondue, verdâtre, mélange des deux oxydes de nickel et d'étain. La vapeur de soufre, à chaud, transforme facilement les deux métaux en sulfures sans qu'il y ait incandescence.

L'acide chlorhydrique, étendu ou concentré, le dissout complètement; identique, bien que plus modérée, est l'action de l'acide sulfurique étendu. L'acide azotique ne produit qu'un effet nul lorsqu'il se trouve dilué; à l'état concentré et bouillant, l'action qui se manifeste est encore excessivement réduite; ce n'est que par ébullition prolongée que le poids de ce corps peut être sensiblement diminué. Dans l'eau régale, bien que peu chargée d'acide azotique, sa dissolution devient très facile.

Les alcalis, même fondus en creuset d'argent, n'effectuent qu'une action très lente. Les carbonates alcalins, en fusion dans le platine, sont dans le même cas; l'effet est analogue pour les azotates alcalins également fondus. C'est le chlorate de potassium qui,

avant d'atteindre son point de fusion, desagrège et oxyde assez facilement la matière.

Le mode général d'analyse a été indiqué dans la communication précédente ; il n'a pas varié.

Conclusions et remarques. — 1° Certains bronzes purs, à nickel substitué au cuivre, contenant de 73.64 à 91.72 0/0 d'étain, alternativement traités à chaud par l'acide azotique et la potasse caustique, subissent un abaissement graduel de leur teneur en étain (tout en ne se dépouillant sensiblement que de ce dernier) et finissent par atteindre une limite fixe, la même pour tous, très voisine de 66.74 0/0 et correspondant à la formule NiSn .

2° La substance non magnétique, répondant à cette composition et qui présente les caractères d'un composé défini, paraît constituer le seul corps le plus chargé en étain, susceptible d'être isolé de tout alliage présentant une teneur centésimale comprise entre 66.76 et 100 ; en d'autres termes, le composé nickel-étain le plus riche contiendrait ces deux métaux alliés dans les proportions respectives de 1 à 2.

En 1896, M. H. Gautier (1) établissait la courbe de fusibilité des alliages nickel-étain ; dès 1901, M. G. Charpy (2) leur attribuait une constitution analogue à celle des alliages cuivre-antimoine.

La courbe tracée par M. H. Gautier ne décèle rien de particulier pour le point se rapportant à la composition NiSn ; elle marque l'existence d'un maximum pour une teneur de 43 0/0 de nickel (soit 57 0/0 d'étain), ce qui lui permet de signaler la présence du composé correspondant Ni_3Sn_2 , non isolé. Ce dernier se rencontrerait donc dans des lingots renfermant des proportions d'étain inférieurs à celles qui font l'objet de notre étude.

Bref, s'il n'est pas interdit d'estimer que les formules des corps susceptibles d'être rencontrés dans ces alliages ne représentent que des solutions solides, des eutectiques ou des mélanges isomorphes, il est du moins impossible d'admettre que ces sortes d'états soient le fruit de la présence du nickel et de l'étain libres dans ces mêmes alliages. Outre qu'il deviendrait difficile d'expliquer certains phénomènes nouveaux, consécutifs à leur formation, la perte de la propriété magnétique du nickel par exemple, les résultats de l'expérience suivante suffiraient seuls pour faire

(1) H. GAUTIER, *C. R.*, t. 123, p. 109, année 1893.

(2) G. CHARPY, Contribution à l'étude des alliages (*Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, p. 137, année 1901).

rejeter une felle hypothèse. J'ai préparé un mélange de poudres de nickel et d'étain, respectivement dans les proportions voisines de 1 à 2 et l'ai chauffé légèrement au fond d'un petit tube à essai : à peine l'étain entraît-il en fusion qu'une *vive incandescence* se manifestait, la totalité de la masse se transformait en un culot complètement fondu et ce dernier abandonnait rapidement de très brillants cristaux, dès qu'on l'attaquait par l'acide azotique chaud. Donc, dans ces sortes de bronzes, le nickel et l'étain existent réellement à l'état de combinaison.

**N° 65. — Sur l'alcool pinacolique tertiaire ;
par M. M. DELACRE.**

J'ai décrit antérieurement (1) la synthèse de l'alcool pinacolique tertiaire au moyen du bromure d'isopropyle et celle de l'alcool secondaire au moyen du bromure de pseudobutyle. Je constatais en même temps que les bromures de ces deux alcools peuvent être considérés comme identiques.

Simultanément M. Henry avait opéré la synthèse de l'alcool tertiaire en partant de l'isobutyrate de méthyle (2). Il différenciait cet alcool de l'alcool pinacolique secondaire par son action sur le chlorure d'acétyle.

Ce réactif agit sur l'alcool de la pinacoline en donnant un acétate, et M. Henry, sur la donnée de son point d'ébullition, l'identifiait avec l'acétate de Friedel obtenu par l'acétate d'argent et l'iode. Cette déduction n'était pas fondée puisque, ainsi que je le montrerai dans cette note, les deux acétates secondaire et tertiaire ont le même point d'ébullition (3).

De mon côté j'ai démontré que l'acétate de l'alcool secondaire régénère par KOH le même alcool secondaire susceptible d'agir à nouveau sur le chlorure d'acétyle (4). Le fait avait une certaine importance pour l'histoire de la pinacoline : l'action isomérisante si nette des acides halogénés sur l'alcool de la pinacoline ne se manifestait donc pas sensiblement avec le chlorure d'acétyle.

(1) *Bull. acad. Belgique cl. des sciences* ; janvier 1906, p. 31.

(2) *Bull. acad. Belgique cl. des sciences* ; novembre 1903, p. 537. — La note de M. Henry n'était pas encore imprimée lorsque j'ai fait paraître le travail précédent.

(3) J'ai soulevé de plus un doute sur la méthode utilisée par Friedel. Si celui-ci a réellement obtenu l'acétate par la méthode qu'il décrit, il est probable que c'était l'acétate de l'alcool tertiaire.

(4) *Bull. acad. Belgique cl. des sciences* ; 1903, p. 156.

Depuis j'ai soumis l'alcool pinacolique tertiaire à une nouvelle étude (1) et je crois utile de la compléter aujourd'hui, de rectifier notamment les points de congélation de l'alcool qui avaient été pris avec des thermomètres inexacts et d'en étudier quelques réactions.

1477 gr. d'alcool obtenu par le bromure d'isopropyle après lavage au bisulfite suivi de rectification (2), ont été redistillés à nouveau.

-115°.....	151 gr.
115-120.....	1200
Rés.....	116

En soumettant ces différentes fractions à de nouvelles rectifications au nombre de 14, on a retiré finalement les échantillons suivants :

871 gr.....	Cong. -12° (therm. vér. III) (3).
254 gr.....	-12°,3
100 gr.....	-13°,1
30 gr. prod. humides..	

outre cela on a retiré des résidus réunis 50 gr. bouillant entre 200 et 300°.

Voici la distillation d'un échantillon se congelant à — 12°, ther. vér. II, corr. P., 757 mm. :

117°.4-118°.0.....	20 gr. Cong. pas. à — 15°.
118°.0-118°.6.....	540 gr. Cong. -12° (therm. vér. III).
-113°.6.....	22 gr. Cong. -12°,8.
Rés.....	6 gr. Jaune, pasodeur d'oxyde de mésityle

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 811. — Plusieurs fautes d'impression se sont glissées dans cette note. Chaque fois qu'il y est question du point de congélation de l'alcool, au lieu de 14°, 10°,5, etc. lisez : — 14°, — 10°,5 etc. ; p. 814, ligne 5, au lieu de retirer à l'alcool, lisez : retirer de l'alcool.

(2) Sauf mention spéciale, toutes les rectifications mentionnées dans mes travaux sont faites avec des colonnes Le Bel à 4 ou 6 boules et munies de toiles de platine. Les thermomètres sont ceux dont j'ai donné les bulletins antérieurement.

(3) therm. divisé au cinquième ; à — 21°, le therm. marque 0,18 en plus.

— 10	—	0,14	—
0	—	0,06	—
+ 10	—	0,04	—
+ 20	—	0,02 en moins.	
+ 30	—	0,00	—
+ 40	—	0,02 en plus.	
+ 50	—	0,02 en moins.	

la première fraction redistillée avec d'autres semblables, après dessiccation sur KOH, se congèle à -12° (ther. ver. III).

Étant donnés ces résultats et étant donnée la perte minime env. 160 gr. pour 14 rectifications accompagnées de dessiccation par KOH past. je crois pouvoir conclure que l'alcool pinacolique est parmi les corps bouillants vers 120° , le seul produit de la réaction.

Acétate de l'alcool tertiaire. — 150 gr. d'alcool pur sont chauffés pendant 4 h. à reflux avec 200 gr. d'anhydride acétique pur; on lave à l'eau

-125°.....	7 gr.
125-135°.....	8
135-143°.....	136
Rés.....	3

Nouvelle rectification des 136 grammes :

-139°.....	18 gr.
139-143°.....	115
Rés.....	4

Toutes les fractions accessoires de ces 115 gr., chauffées 1 jour avec leur poids d'acétate à 200° , ont fourni exclusivement du tétraméthyl-éthylène ne donnant pas la réaction avec le brome et la potasse puis NO^3Ag .

L'acétate (139-143°) chauffé avec 3 p. de KOH pulv. a donné

-116°.....	3 gr.
116-119°.....	64 Cong. — 12° .
Rés.....	5

Acétate de l'alcool secondaire. — 124 gr. d'alcool, traités dans un appareil refroidi par l'eau et muni d'un reflux, sont additionnés goutte à goutte de 110 gr. de chlorure d'acétyle pur. La réaction est assez vive. On chauffe ensuite à reflux et on rectifie directement.

-135.....	?
135-142.....	135 gr.
Rés.....	4

La première fraction lavée à l'eau et additionnée du rés. (4 gr.) a été rectifiée :

100-112.....	1 gr.
112-120.....	2 (Cl. 5 %)
120-135.....	5
135-143.....	16
Rés.....	1

L'acétate (135 + 16 gr.) chauffé avec 3 p. KOH :

-117°.....	9
117-121°.....	85 dont le dernier tiers se cong. à + 3°.
Rés.....	4

On voit que l'acétate secondaire régénère l'alcool secondaire pur et que, dans les conditions précédentes, qui sont les plus favorables pour éviter la formation d'éther chlorhydrique, il s'en forme probablement des traces très faibles.

L'acétate secondaire chauffé pendant 3 jours à 200° (80 gr.) avec 2 p. d'acétate de potasse fondu a donné seulement 3 gr. sous 80°. Ce liquide donne la réaction avec Br puis KOH. Le reste est l'acétate non attaqué.

Action du sodium sur l'alcool tertiaire. — 100 gr. ont subi l'action de 60 gr. de sodium en présence d'eau et d'éther ; après dessiccation sur CO^3K^2 , on a

115-120°.....	87 gr. Cong. -13°.
Rés.....	1

L'alcool tertiaire n'est donc pas transformé dans ces conditions.

Oxydation de l'alcool pinacolique secondaire. — Cette oxydation exige pour se faire normalement que certaines circonstances soient strictement observées. Ces exigences, que je puis préciser maintenant pour l'opération qui va suivre, expliquent les insuccès que j'ai rencontrés lorsque, à certain moment de mes recherches, j'ai essayé de préparer de grandes quantités de pinacoline au moyen de l'alcool.

Dans un flacon bouché de 5 litres rempli aux deux tiers de glace pilée on introduit 40 gr. d'alcool secondaire, puis 65 gr. de brome. Le mélange est décoloré le lendemain : on distille à la vapeur d'eau 28 gr.

-105°.....	0
107-110°.....	22 gr.
Res.....	6

Il n'y a aucun résidu mais l'eau restant pique aux yeux.

L'opération donne des résultats très constants, mais si on néglige d'employer de la glace il se fait un produit cristallisé abondant (1) accompagné d'une huile qui pique aux yeux. Le bromure cristallisé

(1) Friedel a décrit la formation d'un bromure $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Br}^2$ par l'action du brome sur l'alcool pinacolique secondaire.

dissous dans l'éther de pétrole donné par refroidissement de gros cristaux blancs fondant à 132-133° et qui ont accusé une teneur en brome de 74.7 (brut) et 74.3 0/0 (brut) $C^6H^{11}Br^3$ correspond à 74.3 0/0.

Oxydation de l'alcool tertiaire. — L'action du brome sur l'alcool tertiaire en présence d'eau est manifestement différente de ce que nous avons vu pour l'alcool secondaire ; ici la décoloration ne se produit pas, même après un temps très long ; il est nécessaire d'ajouter de l'alcali pour y arriver.

L'emploi de glace n'est pas aussi indispensable que dans le cas de l'alcool secondaire ; cependant si l'on n'a pas soin d'opérer avec de l'eau bien froide, il se forme comme précédemment une forte proportion de bromure solide.

Ce bromure donne par cristallisation dans l'éther de pétrole, d'abord des cristaux blans reesemblant à ceux produits par l'alcool secondaire et fondant à 132-133°, puis des aiguilles jaunes. Un échantillon des premiers a donné 76.1 0/0 de brome un autre 75.7.

Le mieux est d'opérer avec de la glace en ajoutant d'abord l'alcali puis peu à peu le broine. On a eu ainsi pour 40 gr. d'alcool

-115°.....	5 gr.
115-119.....	19
Rés.....	2

Je ne me suis pas occupé de l'acétone qui se forme vraisemblablement, je réserve ce point pour une autre étude.

En variant les conditions, tout en évitant la formation de bromure solide, je n'ai pu augmenter sensiblement la proportion des têtes. Celles-ci provenant de 9 opérations (soit 360 gr.) ont après dessiccation, donné :

55- 60.....	2 cc.
60-115.....	5 à 6 gtl.
115-118.....	7 gr.
Rés.....	4

on peut donc dire qu'il ne se forme pas de pinacoline dans cette oxydation.

Quant à l'alcool non attaqué il a été séché sur KOH past., puis rectifié. Sans donner aucune fraction appréciable sous 117°, ni aucun résidu à la rectification, il s'est congelé à -14°.

Dans une des premières oxydations que j'ai faites (10 gr.) j'ai recueilli 6 gr. d'un liquide à odeur très forte de bromure d'éthy-

tène ou de bromoforme et qui, à l'état brut, titrait 64 0/0 de brome. Je n'ai pu reproduire ce corps à nouveau.

Uréthane de l'alcool secondaire. — L'alcool secondaire mélangé à son poids d'isocyanate de phényle se prend très rapidement en une masse cristalline compacte, fondant après plusieurs cristallisation dans l'éther de pétrole vers 76-77°.

Uréthane de l'alcool tertiaire. — L'action est dans ce cas très lente ; après quelques heures on constate la formation de 2 ou 3 petits cristaux, mais le liquide reste tel après 2 jours de repos ; on chauffe, le mélange devient épais puis cristallise incomplètement ; on chauffe de nouveau. Après deux cristallisations dans l'éther de pétrole le produit fond à 65-66°. Le mélange d'uréthanes secondaire et tertiaire fond vers 55°.

Pour finir je signalerai la rectification comparative de trois échantillons d'alcool tertiaire : l'un régénéré de l'acétate (I), un autre partiellement oxydé (II), le troisième traité par le sodium (III) (therm. vér. II, corr.)

I		II		III	
P...	765 ^{mm} ,5		766		767
	-118°,0....	3 ^{gr}	-118°,0....	6 ^{gr}	-118°,3... 4 ^{gr}
	118°,0-118°,7....	57	118°,0-119°,0....	49	118°,3-118°,8... 76
Rés.....	3	Res.....	7	Rés.....	3

Ces données viennent garantir la pureté de l'alcool tertiaire que j'ai décrit.

Les recherches que j'ai relatées dans cette note ont eu pour but d'apporter de nouvelles contributions à l'étude de la pinacolone. L'oxydation des alcools prouve que l'alcool de la pinacolone n'est pas tertiaire. En effet l'alcool tertiaire existe déjà, et il ne donne pas de pinacolone par oxydation.

L'alcool de la pinacolone, au contraire, régénère facilement, dans les conditions précisées plus haut, la cétone dont il dérive. Il est cependant intéressant de constater que ce fait n'a *par lui-même* aucune valeur démonstrative directe pour la constitution dissymétrique de cet alcool, car pour démontrer cette dissymétrie force nous est de transformer la pinacolone obtenue par PCl_5 ou un réactif analogue.

Dans un travail antérieur j'ai montré que les bromures de pinacolone $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ et de pinacolone $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{C}(\text{CBr}_2).\text{CH}_3$ donnent tous deux de la pinacolone par KOH sèche. On pouvait s'attendre à obtenir par oxydation de l'alcool tertiaire une certaine

proportion de pinacoline. On voit qu'il n'en est rien et que le caractère symétrique est ici parfaitement persistant. L'étude de l'oxydation de l'alcool de la pinacoline n'a qu'une valeur comparative et toute argumentation de ce genre s'appuie nécessairement sur la classification ; mais celle-ci étant admise, la constitution de l'alcool est établie d'une manière qui ne laisse rien à désirer mais sans rien ajouter cependant aux arguments que j'ai fait valoir antérieurement (1).

Si nous cherchons dans l'histoire de l'alcool secondaire une preuve directe de sa constitution dissymétrique nous ne la trouvons jusqu'aujourd'hui que dans la décomposition de son acétine par l'acétate de potasse à 200°. Encore n'avons-nous pas pu isoler comme tel le pseudobutyl-éthylène (Eb. 41°) qui devrait se former dans ces circonstances.

J'ai constaté combien était facile l'isomérisation de l'alcool secondaire pendant l'oxydation en l'amenant à un bromure qui est vraisemblablement identique à celui produit par l'alcool tertiaire ; ce fait ne viendrait que confirmer la transposition dont cet alcool est régulièrement le siège. Au contraire, l'isomérisation de l'alcool tertiaire ne se fait pas, et c'est là le point nouveau le plus important pour la question qui m'occupe (2).

(Gand, le 22 mars 1907.)

N° 66. — Sur le benzoylglyoxylate d'éthyle ; par M. A. WAHL.

Le benzoylglyoxylate d'éthyle dont je me propose d'indiquer la préparation et quelques-unes des réactions caractéristiques appartient à la série encore fort mal connue des éthers α . β . dicétoniques. En effet, on n'en connaissait jusqu'ici qu'un seul représentant : l'acétylglyoxylate d'éthyle ou éther dicétobutyrique que

(1) *Bull. Soc. chim.*, (3), t. 35, p. 811.

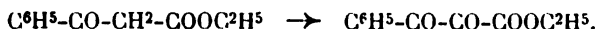
(2) Je viens de prendre connaissance d'une note de M. L. Henry (*C. R.*, t. 144, p. 552) dont le sujet voisine celui que j'ai traité dans ce travail. L'auteur conclut en disant : « C'est une question actuellement résolue ». Il aurait dû dire plutôt : « cette question a été antérieurement résolue ». En effet toutes les données expérimentales que note M. Henry, tous les rapprochements qu'il fait, toutes les conclusions qu'il tire se trouvent explicitement dans les travaux de M. Couturier et dans mes publications antérieures.

Une seule exception doit être faite quand l'auteur signale que les éthers haloïdes $(CH^3)_2C.CHX.CH^3$ s'isomérisent par la chaleur en $(CH^3)_2CH.CX(CH^3)_2$; mais comme les premiers n'ont pas encore été décrits il est difficile de dire quel agent les transforme.

(Gand, le 25 mars 1907.)

nous avons décrit, M. Bouveault et moi il y déjà quelque temps. (*Bull. Soc. Chim.* t. 33. p. 475. (1905).

Le benzoylgyoxylate d'éthyle se prépare à partir du benzoylacetate d'éthyle dont il dérive par le remplacement du groupe méthylénique par le groupement cétonique :



La méthode qui permet de réaliser cette transformation est à quelques modifications près la même que celle qui a servi dans le cas des éthers maloniques et acétylacétiques.

Elle consiste à traiter le dérivé méthylénique par l'anhydride nitreux en présence d'anhydride acétique, il est probable qu'il se forme comme terme intermédiaire l'isonitrosobenzoylacetate d'éthyle qui, dans les conditions d'expérience, est immédiatement transformé par l'excès d'anhydride nitreux en la cétone correspondante. Cette hypothèse a d'ailleurs été vérifiée dans le cas du malonate d'éthyle et de l'acétylacétate d'éthyle.

Préparation. Les conditions dans lesquelles on arrive au rendement le plus satisfaisant sont les suivantes : on place dans une fiole à fond plat munie d'un réfrigérant puissant (syst. Vigreux) une solution de 35 gr. de benzoylacetate d'éthyle dans un mélange de 30 gr. d'anhydride acétique et de 150 gr. d'éther anhydre. On fait alors arriver par un tube plongeant dans le liquide un courant d'anhydride nitreux préalablement desséché sur de la ponce phosphorique. La solution ne tarde pas à prendre une coloration jaune en même temps que sa température s'élève jusqu'à amener l'ébullition de l'éther qui sert ainsi à modérer l'échauffement. On constate bientôt la formation des bulles gazeuses dont le dégagement devient très intense ; il continue pendant quelque temps puis diminue pour cesser complètement. A ce moment, la température s'abaisse et la liqueur prend une teinte vert foncé qui indique la fin de la réaction. Après un repos de quelques heures, on chasse l'éther au bain-marie et le résidu fortement coloré en jaune est soumis à la distillation fractionnée dans un appareil à colonne et dans le vide. Il passe d'abord de l'acide acétique mélangé à l'anhydride en excès puis il se produit une légère décomposition passagère et on recueille de 140-160° sous 15mm. un liquide jaune orangé mobile ; il reste un résidu peu abondant brun et très épais qui se décompose quand on essaye de pousser plus loin la distillation.

La portion 140-160° ainsi recueillie renferme comme impureté de l'acide benzoïque qui cristallise par refroidissement ; on peut

le séparer facilement en dissolvant le produit dans l'éther et agitant cette solution à plusieurs reprises avec du carbonate ou du bicarbonate de sodium étendu jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par addition d'acide chlorhydrique.

La solution éthérée, lavée à l'eau, est concentrée au bain-marie et rectifiée dans le vide; il passe d'abord quelques gouttes d'un liquide à odeur aromatique rappelant celle du benzonitrile, puis le thermomètre monte rapidement et le produit distille entre 150-153° sous 13 mm. sans aucune décomposition.

Analyse. 0^{gr},3881 de subst. ont donné 0^{gr},1819 de H²O et 0^{gr},9122 de CO², d'où en centièmes, — calculé pour C¹¹H¹⁰O⁴ : C, 64.08; H, 4.85 — trouvé : C, 64.10; H, 5.20.

L'analyse assigne à ce corps la composition du *benzoylglyoxylate d'éthyle* C¹¹H¹⁰O⁴.

Le benzoylglyoxylate d'éthyle, préparé comme il vient d'être dit, s'obtient avec un rendement de 50 à 55 0/0 du poids de benzoylacétate mis en réaction. C'est un liquide jaune orangé, mobile à odeur faiblement aromatique; il est plus lourd que l'eau, sa densité est D₂₀ = 1,188. Le benzoylglyoxylate d'éthyle absorbe très rapidement l'humidité de l'air en s'épaississant, il est miscible sans altération avec les dissolvants organiques tels que l'éther, l'acide acétique, le benzène, mais il se combine à l'alcool en dégageant beaucoup de chaleur et en se décolorant. Il est insoluble dans l'eau, mais s'y combine lorsqu'on lui ajoute de l'eau en petite quantité, il fournit un liquide épais, incolore en même temps qu'il s'échauffe notablement par suite d'une hydratation.

Hydrate. — Ce n'est que tout récemment que j'ai pu isoler cette combinaison sous forme cristalline en exposant à l'air sur des verres des montres du benzoylglyoxylate d'éthyle rectifié avec soin. Au bout de quelques jours il s'est transformé en une masse cristalline blanche qui essorée et recristallisée dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole se présente sous la forme de grosses tablettes transparentes fondant à 68° en donnant un liquide incolore jaunissant ensuite.

Ces cristaux ne peuvent pas être séchés dans le vide car ils jaunissent en se déshydratant; le produit desséché dans l'air sec a donné à l'analyse les chiffres suivants :

0^{gr},2031 de subst. ont donné 0,1011 de H²O et 0,4390 de CO² d'où en centièmes — trouvé C. 58.95; H. 5.53 ce qui correspond à la formule d'un hydrate, C⁶H⁵-CO-CO-COOC²H⁵ + H²O, laquelle exige pour C. 58.93; H. 5.35.

Les résidus fortement colorés d'un grand nombre de préparations ont été conservés ; après plusieurs mois ils laissent déposer une très faible quantité d'un corps blanc cristallisé. Celui-ci, essoré et purifié par recristallisation dans l'alcool chaud forme des prismes transparents fondant à 62-63°. Malheureusement la quantité de corps ainsi recueillie n'a pas été suffisante pour en déterminer la nature chimique. Ce composé est exempt d'azote et sa composition correspond sensiblement à $C^{14}H^{12}O^4$.

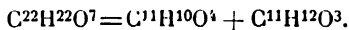
Analyses : (I) 0^{gr},3174 de subst. ont donné 0,1512 de H^2O et 0,8024 de CO^2 .

(II) 0^{gr},2235 de subst. ont donné 0^{gr},1091 de H^2O et 0,5642 de CO^2 ; d'où en centièmes, trouvé : C, 68.95 ; H, 5,29 et C, 68,85 ; H, 5.42 — Calculé pour $C^{14}H^{12}O^4$: C, 68.85 ; H, 4.91.

La préparation du benzoylgyloxyrate d'éthyle avait déjà été tentée vainement par MM. Sachs et Wolff. (*D. ch. G.*, t. 37, p. 3235) par un procédé tout différent et consistant à saponifier par les acides minéraux le produit de la condensation de l'éther benzoylacétique avec la nitrosodiméthylaniline. Ils ont obtenu dans cette réaction un corps blanc cristallisé fondant à 91°5 qu'ils considèrent comme un produit de condensation de l'éther dicétonique qu'ils cherchaient avec l'éther benzoylacétique. J'ai réussi à préparer un tel produit en ajoutant quelques gouttes de pipéridine au mélange équimoléculaire de benzoylgyloxyrate d'éthyle et de benzoylacétate d'éthyle ; la masse s'échauffe légèrement et ne tarde pas à cristalliser. Par recristallisation dans l'alcool étendu on obtient des fines aiguilles blanches fondant à 109-110°.

Analyse : 0^{gr},2754 de subst. ont donné 0,1456 de H^2O et 0,6692 de CO^2 d'où en centièmes — trouvé C, 66.27 ; H, 5.87. Calculé pour $C^{22}H^{22}O^7$, C, 66.33 ; H, 5.52,

Ce corps présente donc bien la composition d'un produit d'addition :



Cependant son point de fusion très éloigné de celui donné par MM. Sachs et Wolff semble indiquer que les deux corps ne sont point identiques.

RÉACTIONS DU BENZOYLGLYOXYRATE D'ÉTHYLE.

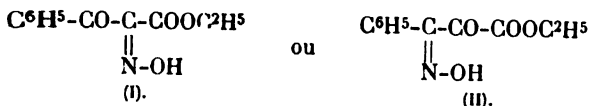
La constitution du benzoylgyloxyrate d'éthyle est établie par les réactions suivantes :

Action de l'hydroxylamine. Si l'on ajoute une solution alcoolique de 1 mol. d'éther benzoylgyloxylique à 1 mol. de chlorhydrate

d'hydroxylamine dissoute dans l'alcool étendu, il se produit un léger échauffement et la solution incolore ne tarde pas à laisser déposer de fines aiguilles blanches. Celles-ci purifiées par recristallisation dans l'alcool bouillant fondent à 123° et présentent à l'analyse la composition d'une *monoxime* du benzoylglyoxylate d'éthyle.

Analyse : (I) 0^{gr},2463 de subst. ont donné 0,1178 de H²O et 0,5411 de CO² (II) 0^{gr},2512 de subst. ont dégagé 14,15 cc. d'N. mesuré à 15° sous H₀ = 739. 3 mm. d'où en centièmes. — trouvé : C, 59.92; H, 5.31; N, 6.49. théorie pour C¹¹H¹¹NO⁴ : C, 59.73; H, 4.98; N, 6.33.

La monoxime du benzoylglyoxylate d'éthyle peut répondre à deux formules de constitution suivant le groupement carbonyle qui est entré en réaction :



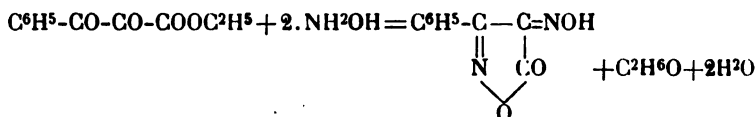
Or, je me suis assuré que le composé ainsi obtenu est identique avec l'*isonitrosobenzoylacétate d'éthyle* déjà connu. Ce dernier s'obtient très facilement en appliquant à l'éther benzoylacétique le procédé si commode indiqué par M. Wolff (*Ann. Chem.*, t. 325, p. 134, 1902), pour la nitrosation de l'éther acétylacétique.

On dissout 20 gr. de benzoylacétate d'éthyle dans 40 gr. d'acide acétique glacial et à cette solution refroidie par un mélange réfrigérant on ajoute lentement (en agitant par un courant d'air), une solution de 7^{gr},2 de nitrite de soude dans 50 cc. d'eau. Lorsque l'opération est terminée il suffit de verser dans l'eau glacée pour obtenir le dérivé nitrosé sous forme de magma blanc cristallisé.

Ce produit purifié par recristallisation dans l'alcool fond à 123° (projeté sur le mercure). Il présente tous les caractères de la monoxime obtenue avec le benzoylglyoxylate d'éthyle et de plus le mélange des deux corps fond au même point 123°.

Si dans la préparation de l'oxime, on emploie au lieu d'une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, un large excès, celui-ci ne réagit pas et c'est toujours la monoxime qui se forme. J'ai varié de différentes manières les conditions d'expérience, notamment en opérant avec le chlorhydrate préalablement neutralisé par le carbonate de sodium, ou en utilisant une solution alcoolique d'hydroxylamine libre en excès, mais je n'ai jamais pu obtenir de dioxime. Ce n'est qu'en employant le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'oxyde

de zinc en milieu alcoolique d'après le procédé de M. Crismer que j'ai pu isoler une petite quantité d'un corps cristallisé en feuillets jaunes fondant à 176° et présentant les caractères de l'*oximido-phénylisoxazalone* :



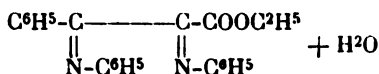
Il donne en effet avec les alcalis la coloration violette caractéristique.

La réaction de l'hydroxylamine avec le benzoylglyoxylate d'éthyle est donc très différente de celle qui se produit avec l'acétylglyoxylate d'éthyle $\text{CH}^3\text{-CO-CO-COOC}^2\text{H}^5$. En effet, nous avons montré, M. Bouveault et moi, que dans ce dernier cas il est impossible de limiter la formation d'oxime à l'un seul des deux carbonyles ; ils réagissent toujours simultanément pour donner le di-oximidobutyrate d'éthyle. (*Bull. Soc. chim.*, **33**, 552 ; 1905). Il semble donc que le remplacement du groupe CH^3 de l'acétylglyoxylate d'éthyle par le radical plus volumineux C^6H^5 diminue la capacité réactionnelle du groupe cétonique immédiatement voisin par suite d'un « empêchement stérique ».

Action de l'aniline. — Quand on ajoute une solution d'aniline (2 mol.) dans l'acide acétique étendu à 1 mol. de benzoylglyoxylate d'éthyle également dissous dans l'acide acétique étendu, il se forme une huile jaune qui ne tarde pas à se concréter partiellement. Les cristaux séparés de l'huile qui les accompagne sont recristallisés dans l'alcool chaud d'où ils se déposent par refroidissement sous formes d'aiguilles jaunes groupées en étoiles et fondant à 127°.

Analyse : (I) 0^{gr},3043 de subst. ont donné 0^{gr},1688 de H^2O et 0^{gr},8258 de CO^2 ; (II) 0^{gr},2869 de subst. ont dégagé 18^{cc},4 d' N mesuré à 16° sous $\text{H}_0 = 733^{\text{mm}}$,2 ; d'où en centièmes, trouvé ; C, 74.01 ; H, 6,16 ; N, 7.31.

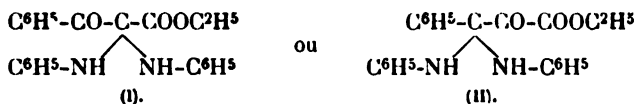
La composition ainsi trouvée correspond à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{N}^2$ d'un *hydrate du dianilide*.



laquelle exigerait C, 73.80 ; H, 5.88 ; N, 7.48.

L'aniline agit donc ici d'une façon analogue à celle décrite dans le cas des éthers acétylglyoxyliques, qui tous, donnent des dérivés

dont la composition centésimale correspond à un hydrate de dianilide. Comme on ne peut leur enlever la molécule d'eau sans qu'ils se décomposent, nous avons admis que les deux molécules d'aniline se sont fixées au même atome de carbone. On peut admettre par analogie que l'anilide du benzoylglyoxylate d'éthyle possède l'une des deux constitutions suivantes :



D'après ce que nous savons de l'action de l'hydroxylamine la formule I semble plus vraisemblable : le carbonyle α possédant l'aptitude réactionnelle la plus prononcée.

Action de la semicarbazide. — La semicarbazide réagit sur le benzoylglyoxylate d'éthyle en milieu acétique étendu pour donner un mélange de corps dont la séparation est très difficile. Après de nombreuses recristallisations dans l'acide acétique étendu et dans l'alcool on arrive à isoler deux corps, l'un blanc, l'autre jaune d'or ; ce dernier étant beaucoup plus difficile à obtenir à l'état pur n'a pu être analysé. Il constitue de petites aiguilles jaunes fondant à 180° lorsqu'on les projette sur le mercure en donnant un liquide jaune qui se solidifie en une masse orangée fondant vers 220° en se décomposant.

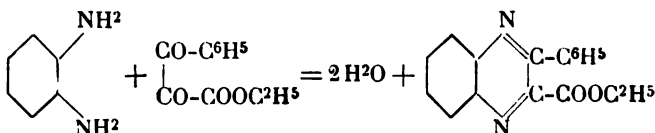
Le produit blanc constitue des aiguilles fondant à 185-190°, en se décomposant et dont la composition correspond sensiblement à celle d'une *disemicarbazone* + 1 mol. d'eau.

Analyses : 0^{gr},3097 de subst., ont donné 0^{gr},1540 de H²O et 0^{gr},5185 de CO² ; 0^{gr},2200 de subst. ont dégagé 44^{cc},5 d'N mesuré à 17° sous Ho = 745.3 ; 0^{gr},1917 de subst. ont dégagé 38^{cc},2 d'N mesuré à 16° sous Ho = 750^{mm},3 ; 0^{gr},2390 de subst. ont dégagé 49^{cc},2 d'N mesuré à 18° sous Ho = 744^{mm},8 ; d'où en centièmes, trouvé : C, 45.66 ; H, 5.52 ; N, 23.36, 23.25, 23.7. La théorie pour C¹³H¹⁶N⁶O⁴ + H²O exige : C, 46.15 ; H, 5.32 ; N, 24.85.

Malgré les plus grands efforts, il n'a pas été possible, par suite de la difficile combustion de la substance d'obtenir de chiffre plus concordant pour l'azote. Il ne peut cependant pas y avoir de doute sur la véritable nature du produit car la monosemicarbazide aurait une composition très différente C¹³H¹³N³O⁴ et demanderait pour C, 54.75 ; H, 4.94 ; N, 15.97.

Action de l'orthophénylène-diamine. — L'orthophénylène diamine se condense avec l'éther glyoxylique lorsqu'on chauffe pendant quelque temps à l'ébullition le mélange de 1 mol. de benzoylglyoxylate d'éthyle, 1 mol. de chlorhydrate d'orthophénylène diamine et de la quantité calculée d'acétate de sodium dissous dans l'alcool étendu d'eau. La solution jaune laisse déposer par refroidissement des cristaux blancs qui, purifiés par recristallisation dans l'alcool forment de belles aiguilles fondant à 65-66°.

Analyse : 0^{gr},2586 de subst., ont donné 0^{gr},1230 de H²O et 0^{gr},6958 de CO² ; 0^{gr},2558 de subst. ont dégagé 22^{cc},4 d'N mesuré à 18° sous H₀ = 747^{mm},1 ; d'où en centièmes, trouvé : C, 73.38 ; H, 5.28, N, 10.10 — calculé pour C¹⁷H¹⁴N²O² : C, 73.38 ; H, 5.04 ; N, 10.07. Il en résulte qu'il s'est formé le 2-phénylquinoxaline 3-carbonate d'éthyle :



Cet éther se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge orangé. Il est facilement saponifié par la potasse alcoolique à la température du bain-marie; l'acide 2-phénylquinoxaline 3-carbonique cristallisé dans l'acide acétique en fines aiguilles blanches, fondant à 166-167°.

Analyse : 0^{gr},1912 de subet. ont dégagé 17^{cc},85 d'N mesuré à 16° sous H₀ = 757.7, d'où en centièmes trouvé N, 11.00, calculé N, 11.20.

Cet acide est insoluble dans l'eau, soluble dans les carbonates et dans l'acide acétique.

Enfin l'éther benzoylglyoxylique réagit également avec la phénylhydrazine : ces combinaisons feront l'objet d'un mémoire ultérieur.

(Institut chimique de la Faculté des Sciences de Lille).

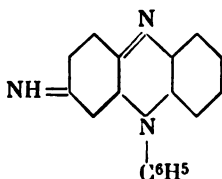
N° 67. — L'aposafranine et ses homologues ; par MM. Ph. BARBIER et P. SISLEY.

L'aposafranine obtenue par désamination de la phénosafranine, constitue le type d'un groupe de colorants tels que les rosindulines et les Isorosindulines qui ont été assez étudiées, et dont quelques termes ont reçu des applications techniques intéressantes.

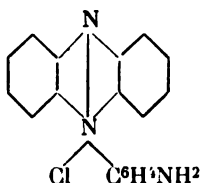
Dans cette note, nous nous occuperons de l'aposafranine elle-même dont nous discuterons la constitution, et de ses homologues complètement inconnus jusqu'ici.

L'aposafranine décrite dans tous les traités de chimie a été obtenue par diazotation de la phénosafranine et ébullition du diazoïque avec l'alcool, ce qui provoque l'élimination d'un des groupes aminogènes de la phénosafranine.

Lorsque l'on considérait la phénosafranine comme un corps unique à structure symétrique, la constitution de l'aposafranine dérivait très simplement de celle de la phénosafranine génératrice et pouvait être représentée par l'expression :



Mais nos dernières recherches sur ce sujet, ayant démontré que la phénosafranine cristallisée pure du commerce était constituée par un mélange d'environ 85 0/0 de phénosafranine dissymétrique et 15 0/0 de phénosafranine symétrique, il en résulte que l'on peut concevoir l'existence de deux aposafranines isomères : l'une ayant la formule ci-dessus mentionnée, l'autre représentée par le schéma :



Cette dernière pouvant très bien ne pas se former aisément si la première représente la forme de plus grande stabilité.

C'est un point qui reste à éclaircir, nous n'avons pas fait de recherches à ce sujet, mais nous devons le signaler comme conséquence immédiate de nos travaux antérieurs.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'aposafranine quelle que soit sa constitution n'a jusqu'à cette heure été obtenue qu'à partir de la phénosafranine, or dans le cours de nos recherches sur les safranines, nous avons observé la formation en quantité souvent considérable de cette substance ou d'un isomère.

Il est singulier que ce fait ait échappé aux chimistes éminents qui se sont occupés de ces questions, cela tient sans doute à ce que cette substance aussi bien que ses homologues n'offrent aucun intérêt au point de vue technique.

Nous plaçant au point de vue scientifique pur, il nous a paru utile de faire connaître les conditions qui permettent d'obtenir l'aposafranine et ses homologues.

Préparation de l'aposafranine.

L'aposafranine prend naissance en quantités assez fortes quand on chauffe en autoclave pendant 6 à 7 heures entre 160° et 170°.

1/10 de molécule de chlorhydrate de p. aminoazobenzène ;

1/10 de molécule de chlorhydrate d'aniline dissous dans 500 cc. d'eau saturée d'aniline.

On obtient lorsque la réaction est terminée, une solution colorée en violet rouge et une petite quantité de matière colorante amorphe, peu soluble dans l'eau et soluble en bleu dans l'alcool ; cette matière, qui est une induline, est mise de côté après avoir été épuisée par l'eau légèrement chlorhydrique.

La solution et les eaux d'épuisement de l'induline sont filtrées et précipitées à chaud par une petite quantité de sel qui sépare un colorant violet bleu sur lequel nous reviendrons plus loin.

La matière colorante rouge est alors précipitée complètement par addition d'une plus forte proportion de sel, elle est recueillie sur une toile, essorée, redissoute et reprécipitée jusqu'à ce que les eaux mères qui se séparent ne réagissent plus sur la solution de bichromate.

Une dernière précipitation faite à chaud donne le chlorhydrate en petits cristaux cuivrés.

Le chloroplatinate se présente sous forme d'une poudre cristalline rougeâtre qui renferme :

Pt O/O..... 20.5

La théorie exige pour la formule : $(C^{18}H^{13}N^3HCl)^2PtCl^6$:

Pt O/O..... 20.3

Le dosage de l'azote dans le chloroplatinate a donné :

Azote O/O..... 8.73

La théorie exige pour la formule : $(C^{18}H^{13}N^3HCl)^3PtCl^4$:

Azote 0/0..... 8.82

La solution aqueuse de ce colorant est rouge fuchsine ;

Sous l'influence d'un excès d'acide sulfurique elle devient violette et reprend sa couleur primitive par la dilution.

Contrairement à ce qui a été écrit dans les traités, la solution alcoolique est fortement dichroïque.

L'aposafranine est susceptible d'être diazotée et le diazoïque réagit sur les sulfonés des naphthols pour donner des colorants qui pourront peut-être recevoir des applications.

En même temps que l'aposafranine qui constitue le produit principal de la réaction, il se forme une petite quantité d'un autre colorant peu soluble dans les dissolutions salées et que l'on sépare de l'aposafranine par une série de dissolutions et de précipitations avec le sel en quantité insuffisante ; on finit par enlever toute la matière colorante rouge et on obtient un chlorhydrate cristallin de couleur foncée à reflets métalliques, répondant à la formule :



Le dosage du chlore a donné :

Cl 0/0 13.6 et 13.58

La théorie exige, 13,8.

Le dosage du platine dans le chloroplatinate a donné :

Pt 0/0..... 22.6

La théorie exige 22.9.

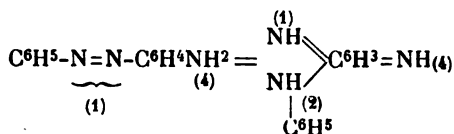
Cette matière colorante donne sur soie et sur coton mordancé de superbes nuances bleues violet, elle nous a paru être identique au colorant décrit dans les traités sous le nom d'induline soluble à l'eau de Caro.

Ce savant a d'ailleurs obtenu cette substance dans une réaction en tout point comparable à celle que nous avons nous-même utilisée ; il n'en a donné ni la composition ni la constitution.

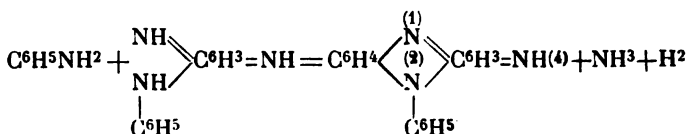
La formation de l'aposafranine et de l'induline de Caro dans cette réaction a lieu en vertu d'un mécanisme très simple analogue à celui que nous avons admis dans nos recherches sur les safranines.

En ce qui concerne l'aposafranine, le dérivé p. aminoazoïque se

transforme par chauffage en présence de chlorhydrate de la base en anilidoquinone diimide

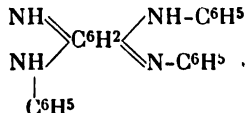


Ce dernier réagit sur le chlorhydrate de la base avec élimination d'ammoniaque et d'hydrogène.

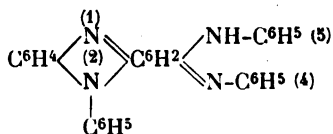


Il est à peine besoin de faire remarquer que l'hydrogène ne se dégage pas, il se fixe soit sur la liaison azoïque soit sur les liaisons p.-quinoniques.

La formation de l'induline de Caro s'explique avec la même facilité. On a d'abord production de dianilidoquinonanilimide :



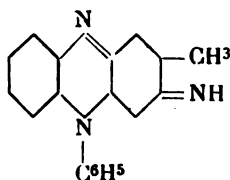
puis par une réaction semblable à celle indiquée ci-dessus formation d'anilidoaposafranine phénylée :



qui n'est autre que l'induline de Caro.

En appliquant cette méthode aux différentes bases et aux divers p. aminoazoïques de la série benzénique, nous avons obtenu les homologues jusqu'ici inconnus de l'aposafranine.

Pour ces colorants nous avons remplacé l'eau par l'alcool et nous avons chauffé en autoclave pendant 5 heures à une température comprise entre 130° et 140°.

L'homoaposafranine :

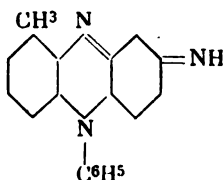
obtenue par réaction du diazoaminobenzène sur le chlorhydrate d'o.-toluidine en solution alcoolique.

Chlorhydrate en poudre microcristalline bronzée, très soluble dans l'eau avec une couleur rouge violacé, dans l'alcool avec un dichroïsme intense.

Pt 0/0 (dans le chloroplatinate).....	19.6
Azote 0/0 —	8.41

La théorie exige pour la formule $(C^{19}H^{15}N^3HCl)^2PtCl^4$.

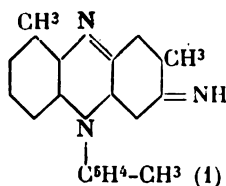
Pt 0/0.....	19.72
Azote 0/0.....	8.58

L'isohomoaposafranine :

obtenue par l'action du chlorhydrate d'orthotoluidine sur le p. ami noazobenzène (isomère du précédent).

Les propriétés sont à peu près les mêmes. Le dosage du platine et de l'azote dans le chloroplatinate a donné.

Pt 0/0.....	19.45
Azote 0/0.....	8.47

La toluaposafranine :

par réaction du chlorhydrate d'orthotoluidine sur le p. aminoazotoluène dans l'alcool.

Le chlorhydrate très soluble dans l'eau est une poudre brun-rougeâtre.

Le chloroplatinate a donné à l'analyse :

Pt 0/0.....	18.52
Azote 0/0.....	8.31

La théorie exige pour la formule $(C^{21}H^{19}N^3HCl)^3PtCl_4$:

Pt 0/0.....	18.7
Azote 0/0.....	8.1

Toutes ces aposafranines teignent la soie et le coton tanné en nuances rouges de plus en plus violettes à mesure que la molécule augmente ; comme intensité et coloris elles sont très inférieures aux safranines correspondantes et n'ont reçu aucune application.

Ce travail montre :

1° Que les aposafranines benzéniques peuvent être obtenues indépendamment des safranines ;

2° Qu'elles présentent une structure dérivant de celle de la phénosafranine symétrique par désamination ;

3° L'induline de Caro est une anilidoaposafranine phénylée.

N° 68. — Sur une réaction colorée des tanoides ; par A. BRISSEMORET.

La constitution des tanins est fort obscure : en utilisant les réactions que j'ai obtenues, en traitant plusieurs d'entre eux avec le réactif employé par Kiliani (1) pour la diagnose des glucosides de la digitale, j'avais pensé pouvoir caractériser les noyaux que renferme leur molécule : les résultats que j'ai obtenus n'ont pas toujours été démonstratifs ; quelques-uns, néanmoins, méritent d'être signalés, surtout parce qu'ils peuvent servir de base à l'identification de quelques drogues et de médicaments renfermant des tanins.

J'obtiens ces réactions en dissolvant quelques milligrammes du tanin dans le minimum d'alcool à 60° ou d'éther acétique ; j'ajoute à cette solution, faite dans un tube à essai, 3 cc. d'acide acétique

(1) KILIANI, *Archiv der Pharm.*, t. 234, p. 273. — Voir aussi sur ce sujet BEITTER, *Archiv der Pharm.*, t. 235, p. 137.

cristallisable, renfermant, pour 100 cc., 1 cc. d'une solution de sulfate ferrique à 1/20°; je mélange, puis j'ajoute 3 cc. d'acide sulfurique pur renfermant, pour 100 cc., 1 cc. d'une solution de sulfate ferrique. On fait couler le long de la paroi du tube la solution sulfurique, en ayant soin de ne point la mêler à la solution acétique, de densité différente.

Les colorations spécifiques fournies par les divers tanoïdes se développent parfois au contact des deux réactifs, mais le plus souvent dans la partie supérieure de l'acide sulfurique, au-dessous d'une zone brune plus ou moins foncée.

Les tanoïdes sur lesquels ont porté mes investigations appartiennent aux trois groupes dans lesquels les divers tanins peuvent être répartis : 1° tanoïdes galliques, 2° tanoïdes caféiques, 3° phloroglucotanoïdes.

A. — TANOÏDES GALLIQUES.

On sait qu'ils se caractérisent par ce fait que, soumis à la distillation sèche, ils donnent du pyrogallol; hydrolysés, ils fournissent de l'acide gallique, souvent aussi un produit de condensation de ce tanogène (1), l'acide ellagique.

Les colorations que j'ai obtenues avec le réactif de Kiliani, employé suivant la technique précédemment indiquée, sont les suivantes :

Pyrogallol C^6H^3	$\begin{array}{l} \text{OH (1)} \\ \text{OH (2)} \\ \text{OH (3)} \end{array}$		Rose passant au vert de vessie.
Acide gallique C^6H^2	$\begin{array}{l} \text{COOH (1)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{OH (4)} \\ \text{OH (5)} \end{array}$		Néant.
Acide ellagique $C^{14}H^6O^8$			Jaune verdâtre.

1° Tanins glucosidiques.

Acide psiditannique.....	Jaune verdâtre.
Acide granatotanique.....	—
Acide nucitanique.....	—

La coloration jaune que donnent ces tanoïdes, au contact du double réactif est donnée également par l'acide ellagique; c'est vraisemblablement ce noyau qui réagit dans les tanins précé-

(1) BRÄGGER, *les Tanoïdes*, Toulouse, 1890.

dents, puisqu'ils peuvent produire de l'acide ellagique en se dédoublant.

2° *Tanins non glucosidiques.*

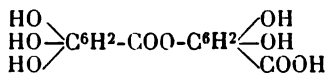
Hamamelitanin $C^{14}H^{14}O^9$	Rouge.
Acide kinotanique $C^{28}H^{22}O^{11}$	Rose.
Acide nuphartanique $C^{56}H^{56}O^{37}$	Rouge.
Acide geranitanique.....	Jaune.
Tanin de la galle de Chine $C^{21}H^{14}O^{13}$	Jaune.

Les colorations fournies par le *tanin à l'éther*, ou *gallotanin*, n'offrent aucun caractère de spécificité. On sait que sa constitution est très discutée.

Strecker (1) regardait ce tanoïde comme un glucoside. La détermination de son poids moléculaire 1.322, faite par Isobanejew (2) après purification par dialyse, conduit Kunz-Krause (3) à lui attribuer la formule $C^{56}H^{48}O^{37}$, formule double de celle de l'acide chebulique $C^{28}H^{24}O^{19}$, un tanoïde des myrobalans, corps à fonction cétone et actif, de même que le tanin sur la lumière polarisée.

Plus récemment, Pottevin (4) a montré que le tanin de galle est un glucoside, se dédoublant, sous l'influence d'une zymase spéciale, la tanase, en glucose et acide gallique. Les acides étendus produisent le même dédoublement et fournissent de l'acide digallique, de sorte qu'en réalité le gallotanin est un glucoside de l'acide digallique, la tanase hydrolysant ce dernier pour fournir de l'acide gallique, mais la constitution de l'acide digallique $C^{14}H^{10}O^9$ reste à fixer.

La formation à ses dépens de diphénylméthane, par réduction, caractériserait, d'après Nierestein (5), le groupement fonctionnel éther de l'ancienne formule de Schiff (6).



En appliquant au tanin à l'éther un mode de purification compa-

(1) STRECKER, *C. R.*, t. 39, p. 49.

(2) ISOBANEJEW, *Journ. de Ph. et de Ch. russe*, t. 8, p. 691; 1891.

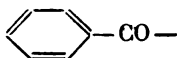
(3) KUNZ-KRAUSE, *loc. cit.*

(4) POTTEVIN, *C. R.*, t. 132, p. 704.

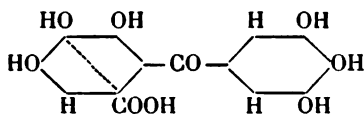
(5) NIERESTEIN, *D. ch. G.*, t. 38, p. 3641.

(6) H. SCHIFF, *Ann. d. Ch. u. Pharm.*, t. 170, p. 43.

nable à celui employé par Isobanejew (précipitation de sa solution aqueuse par l'acide sulfurique, dialyse du précipité formé). j'ai obtenu un tanoïde donnant, avec le réactif de Kiliani, une coloration jaune dans la couche sulfurique. Cette réaction est intéressante parce qu'elle est donnée non seulement par plusieurs tanoïdes galliques, mais aussi par toute une série de corps formés de noyaux différents produisant, comme le gallotanin, du pyrogallol en se décomposant et renfermant tous le chromogène



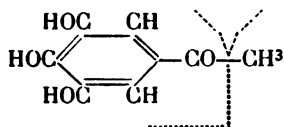
qui existerait également dans la dernière formule qu'a attribuée Schiff (1) à l'acide digallique :



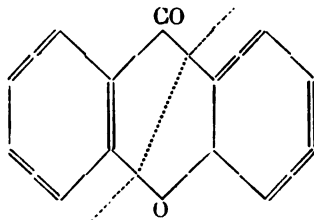
(Cette formule est celle de l'acide *gallylgallique* d'Etti, pour laquelle l'adoption du schéma de Claus permet de prévoir l'existence du pouvoir rotatoire.)

Ces différents corps, qui donnent, comme le gallotanin, une coloration jaune dans la couche sulfurique, sont :

1° Le *jaune d'alizarine A* :

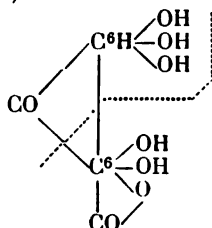


2° La *galloflavine*, qui contient le noyau de la xanthone :

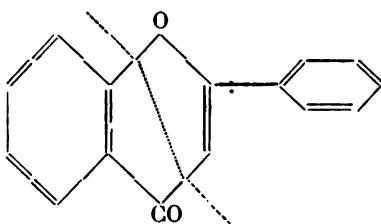


(1) SCHIFF, *Chem. Centr.*, t. 4, p. 411 ; 1897.

3° L'acide ellagique (1) :



4° L'acide cocatanique de Warden (2), dérivé de la flavone :



L'acide castanéotanique, que Trimble (3) a cru identifier avec le gallotanin, donne la même réaction.

B. — TANOÏDES CAFÉIQUES.

Les tanoïdes de ce groupe se caractérisent, comme on le sait, par ce fait que, soumis à la distillation sèche, ils fournissent de la pyrocatéchine; sous l'action de la potasse fondante, ils donnent de l'acide protocatéchique et de l'acide acétique. Hydrolysés, ils peuvent se scinder en glucose et en acide caféique.

Ils m'ont donné, avec le réactif de Kiliani, employé comme précédemment, les colorations suivantes :

Pyrocatéchine C^6H^4	$\begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ & \diagdown \\ & \text{OH} & (2) \end{matrix}$		Violet passant au bleu puis au vert.
Ac. protocatéchique C^6H^3	$\begin{matrix} \text{COOH} & (1) \\ & \diagdown \\ \text{OH} & (3) \\ & \diagup \\ \text{OH} & (4) \end{matrix}$		Néant.
Ac. caféique C^6H^3	$\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} & (1) \\ & \diagdown \\ \text{OH} & (3) \\ & \diagup \\ \text{OH} & (4) \end{matrix}$		Écarlate.

(1) Cette constitution n'est pas admise par Guido Goldschmidt (*Mon. f. Ch.*, t. 26).

(2) WARDEN, *Pharm. Journ. ant Transact.*, p. 985; 26 mai 1888.

(3) TRIMBLE, *Chem. Centr.*, t. 1, p. 54; t. 2, p. 72; 1892.

Cette réaction de l'acide caféique est due au noyau de *vinylpyrocathéchine* C^6H^3 $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH}^3 & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{OH} & (4) \end{matrix}$ qu'il renferme ; elle est donnée, en effet, par la vinylpyrocathéchine elle-même, et j'ai pu, d'autre part, en suivant la même technique, obtenir des colorations comparables avec plusieurs de ses dérivés.

Parmi ces dérivés, citons :

L'acide *isoférulique* C^6H^3 $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{OCH}^3 & (4) \end{matrix}$;

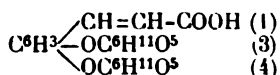
L'*hespéridine* $C^{50}H^{60}O^{17}$, combinaison glucosidique du précédent ;

L'*isoeugénol* C^6H^3 $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3 & (1) \\ \text{OCH}^3 & (3) \\ \text{OH} & (4) \end{matrix}$;

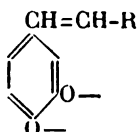
L'*isosafrol* C^6H^3 $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3 & (1) \\ \text{O} & (3) \\ \text{O} & (4) \end{matrix}$ CH^3 ,

Et l'acide *cafétanique* $C^{21}H^{28}O^{14}$.

Ces deux derniers dérivés réagissent d'une façon analogue : coloration violette dans la couche acétique, coloration écarlate dans la couche sulfurique. MM. Cazeneuve et Hadon (1) ont donné à l'acide cafétanique la formule :



On trouve donc dans l'isosafrol et le cafétanin le même résidu modifié par éthérisation et caractérisable par la double coloration que je viens d'indiquer.



On a coutume de ranger à côté de l'acide cafétanique un certain nombre de tanins, qui m'ont donné les réactions suivantes :

Acide lamitanique	Écarlate.
Acide callutanique	Écarlate.
Acide quinotanique	Écarlate.
Rouge cinchonique $C^{28}H^{22}O^{14}$	Lie de vin.

(1) CAZENEUVE et HADON, *Journ. de ph. et de ch.*, 6^e série, t. 6, p. 58.

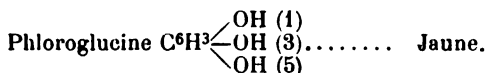
Un tanin non sérié, le *rouge de cacao* $C^{17}H^{22}O^{10}$, donne la réaction des tanoïdes de cette classe.

L'acide cafétanique a été isolé par Sandor (1) de la noix vomique.

Traité par l'acide sulfurique, j'ai constaté que ce tanoïde, récemment préparé, donnait une coloration violette analogue à celle que fournit le résidu d'évaporation de la teinture de noix vomique traité par le même acide, coloration attribuée jusqu'alors à un glucoside (2), la *loganine* $C^{25}H^{34}O^{14}$, qui existerait, d'après Dunstan et Short (3), dans la pulpe du fruit du vomiquier.

C. — PHLOROGLUCOTANOÏDES.

Soumis à la distillation sèche, ils donnent de la pyrocathéchine; sous l'action de la potasse fondante, ils se scindent en acide protocatéchique, phloroglucine et souvent aussi en acides gras :



1° Tanins glucosidiques.

Acide flicitanique	Écarlate.
Acide sorbitanique.....	Écarlate.

2° Tanins non glucosidiques.

Acide québrachotanique $C^{26}H^{27}O^{10}$...	Lie de vin.
Acide quercitanique $C^{18}H^{18}O^9$	Lie de vin.
Acide œsulitanique $C^{13}H^{12}O^6$	Violet rouge.
Acide tormentillotanique $C^{26}H^{22}O^{11}$..	Rouge bordeaux.
Acide ratanhiaïque $C^{20}H^{20}O^9$	Rouge bordeaux.

Deux tanins non sériés, l'*acide arécatanique* et le *tanoïde du rhus triphyllum* donnent une coloration analogue à celle de ce dernier tanin.

Acide cachoutanique $C^{15}H^{12}O^6$	Pourpre.
Kolatanin	Pourpre.
Acide guaranatannique.....	Pourpre.

La matière colorante, formée aux dépens de ces trois phloroglucotanoïdes, diffuse dans l'acide sulfurique. Cette réaction de colo-

(1) SANDOR, *Apotheker Zeitung*, t. 12, p. 17.

(2) BOURQUELOT, *Journ. de ph. et de ch.*, 6^e série, t. 1, p. 363.

(3) DUNSTAN et SHORT, *Pharm. Journ. a. Transact.*, t. 14, p. 1025.

ration est comparable à celle que fournit le glucoside, appelé par les auteurs allemands « digitalinum verum » ; elle est également donnée par un corps en relation très étroite avec l'acide cachoutanique, la *catéchine* $C^{15}H^{14}O^6,4H^2O$, et par un tanin non sérié, l'acide *cedrelatanique* $C^{17}H^{26}O^{11}$.

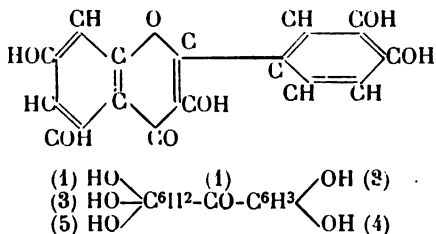
Beaucoup de phloroglucotanoides, tels que nous pouvons les extraire des végétaux sers, ne sont que des rouges ; ils se forment, pendant la dessiccation du végétal, aux dépens d'un tannin moins stable ; l'exemple suivant en fournira la preuve :

On agite 0^{re},20 d'extrait de noix de kola fraîche, préparé par la méthode de M. Bourquelot (1), avec 2 cc. d'éther acétique ; on décante ; on prélève quatre gouttes du liquide qu'on additionne, dans un tube à essai, de 3 cc. du réactif acétique ; on agite, puis on ajoute 3 cc. du réactif sulfurique ; on note, dans la partie supérieure du réactif sulfurique, la formation, au bout de quelques minutes, d'un anneau de couleur mauve.

En répétant la même expérience avec de l'extrait de noix sèches, on ne constate aucune réaction spécifique.

Les ænotanins et les tanoïdes des fruits mûrs appartiennent au groupe des phloroglucotanoïdes; ils donnent la réaction de Kelhofer (coloration violette avec HCl à chaud). Un *ænotanin*, provenant d'un cépage d'Aramon et que je dois à M. le professeur Armand Gautier, ne m'a donné, avec le double réactif de Kiliani, aucune coloration.

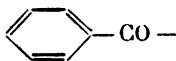
Nos connaissances sur la constitution des phloroglucotanoïdes sont très sommaires, aussi me paraît-il difficile d'établir de quel noyau dérive la matière colorante formée, dans cette réaction, aux dépens de ces tanins. Je me bornerai à rappeler que, parmi les congénères des phloroglucotanoïdes, la *quercétine* et la *malurine* :



qui, soumis à la fusion potassique, fournissent les mêmes produits de dédoublement, donnent, avec le réactif de Kiliani, une colora-

(1) BOURQUELOT, *Journ. de ph. et de ch.*, 6^e série, t. 4, p. 484.

tion jaune qu'on peut attribuer, soit à la persistance de l'activité réactionnelle du résidu phloroglucique, soit à l'existence du groupement chromogène :



Cette réaction n'est pas celle des phloroglucotanoïdes : l'existence d'un pareil groupement paraît donc improbable dans leur molécule.

Plusieurs des réactions précédentes peuvent être employées en pharmacie, pour identifier quelques drogues ou des préparations galéniques qui en dérivent ; les exemples suivants sont fournis par des tanins des 3 groupes :

1° Pour caractériser la présence d'hamamelitanin dans la teinture d'hamamelis virginica, on évapore, au B.-M., 2 cc. de cette teinture ; le résidu est repris par 10 cc. d'alcool à 95° ; on filtre ; à 6 cc. du liquide filtré, on ajoute 10 cc. d'éther anhydre ; on agite et on abandonne au repos pendant 24 heures ; on prélève alors 2 cc. du liquide éthéro-alcoolique limpide qu'on mélange à 3 cc. du réactif acétique dans un tube à essai ; on ajoute ensuite 3 cc. du réactif sulfurique en prenant les précautions que j'ai indiquées ; on constate alors la formation, au contact des deux réactifs, d'un anneau de couleur rouge de saturne.

2° Les extraits de quinquina peuvent être identifiés par les réactions de leurs tanoïdes.

Dans le cas de l'extrait de quinquina gris sec, on délaie 0^{gr},50 d'extrait dans 5 cc. d'éther acétique, additionnés de 10 gouttes de HCl ; on prélève 1 cc. de la liqueur éthérée qu'on ajoute, en prenant les précautions nécessaires, à 3 cc. du réactif acétique ; après l'action de 3 cc. du réactif sulfurique, on constate, au-dessous de la zone brune qui sépare les deux réactifs, l'apparition d'un anneau de couleur lie de vin.

Dans le cas de l'extrait de quinquina jaune sec, on dissout 0^{gr},50 d'extrait dans un mélange de : eau, 30 cc., et HCl, 10 gouttes ; on filtre sur un petit tampon de coton ; on ajoute 5 gr. d'acétate de potasse ; la liqueur (20 cc.), séparée par filtration du précipité formé, est saturée de NaCl et agitée avec 5 cc. d'éther acétique ; on laisse reposer, on prélève 1 cc. d'éther et on termine la réaction comme précédemment : anneau de couleur ponceau.

Pour l'extrait fluide de quinquina gris, on mélange 1 cc. d'extrait fluide, 0^{cc},1 de HCl et quant. suffis. d'alcool absolu pour 4 cc. ; on sature le mélange de sulfate de soude ; on prélève un

dixième de cc. de liquide limpide qu'on additionne, en prenant les précautions nécessaires, du double réactif. La partie supérieure prend une teinte rouge carmin.

3° La diagnose d'un gambir ou d'un cachou à catéchine peut être faite rapidement en triturant 0^{gr},15 de substance avec 2 cc. d'éther acétique; la liqueur limpide décantée est mêlée dans un tube à essai à 3 cc. du réactif acétique; on ajoute ensuite 3 cc. du réactif sulfurique.

Les drogues précédentes donnent une coloration rouge carmin passant au pourpre, qui se développe dans le réactif sulfurique au-dessous d'une zone brune.

Les cachous à acide arécatanique, traités de la même manière, donnent une coloration grenat.

N° 69. — Répartitions successives des composés terpéniques entre les divers organes d'une plante vivace; par MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUÉ.

L'essence d'absinthe renferme toute une série de composés liés par une étroite parenté chimique : à côté du *thuyol*, alcool répondant à la formule $C^{10}H^{18}O$, on rencontre ses *éthers*, ainsi que la cétone correspondante, la *thuyone* $C^{10}H^{16}O$. C'est la répartition de ces corps entre les divers organes de la plante au fur et à mesure de la végétation que nous allons étudier. Pour cela, il suffira d'établir la composition des huiles essentielles extraites aux diverses époques indiquées dans notre précédent mémoire (1).

Le dosage des éthers et du thuyol s'effectue par les méthodes bien connues et celui de la thuyone par hydrogénation à l'aide du sodium et de l'alcool (3 volumes d'alcool pour 1 volume d'essence), acétylation du thuyol primitif et du thuyol formé, enfin saponification.

1^{er} STADE (26 septembre 1904 : *longtemps avant la floraison*). — Nous avons analysé : 1° l'essence extraite des tiges, 2° les parties de l'essence de feuilles obtenues respectivement par décantation et par épuisement des eaux de distillation. Voici les résultats de ces analyses :

TABLEAU

(1) CHARABOT et LALOUÉ, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 280.

	TIGES		FEUILLES			PLANTE entière
	essence complète.	partie séparée par décan- tation.	partie retirée des eaux.	essence complète.	essence complète	essence complète
Ethers.....	50.1 %	41.2 %	32.4 %	40.0 %	40.7 %	
Thuyol { combiné.....	39.4	32.3	25.4	31.4	32.0	
libre.....	17.2	16.8	21.4	17.4	17.4	
total.....	56.6	49.1	46.8	48.8	49.4	
Thuyol combiné	70	66	54	61	65	
Thuyol total	100	100	100	100	100	
Thuyone.....	traces ?	3.3	traces ?	2.2	—	

On constate, et ce fait se vérifiera à tous les stades, que l'essence extraite des eaux renferme une proportion d'éthers moindre et une proportion de thuyol libre plus élevée que l'essence séparée par décantation. Jusqu'ici, d'ailleurs dans tous les cas examinés, on a vu que les alcools terpéniques étaient plus solubles que leurs éthers composés. Comparant l'essence de tiges à celle de feuilles, on note que *la première possède la composition d'un produit moins soluble que la seconde*. Ce résultat est encore conforme aux observations antérieures.

Il y a lieu de remarquer en passant que la composition quantitative de l'essence d'absinthe de Grasse est très sensiblement différente de celle des essences étudiées antérieurement.

Un fait mérite encore d'être signalé : *la faible teneur de l'essence en thuyone au début de la végétation*.

	POIDS DES DIVERS COMPOSÉS TERPÉNIQUES CONTENUS DANS			
	les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	un pied entier.
Ethers.....	0 ^{mgr}	13 ^{mgr}	136 ^{mgr}	149 ^{mgr}
Thuyol { combiné.....	0	10	107	117
libre.....	0	5	59	64
total.....	0	15	166	181
Thuyone.....	»	»	8	»

2^e STADE (10 juillet 1905 : *débuts de la floraison*). — L'essence a fait son apparition dans les racines. Résumons, sous forme de tableau, les résultats de l'analyse des essences :

	RACINES	TIGES	FEUILLES			INFLORES- GENCES	PLANTE entière.	
			partie de l'essence		essence totale.			
			essence totale.	essence totale.		séparée par décanta- tion.		extraite des eaux.
Ethers.....	58.0 %	50.3 %	38.5 %	30.1 %	37.4 %	39.8 %	40.9 %	
Thuyol { combiné.....	45.6	39.5	30.2	23.6	29.4	31.2	32.2	
libre.....	13.4	14.4	11.6	22.2	13.0	11.3	12.6	
total.....	59.0	53.9	41.8	45.8	42.4	42.5	44.8	
Thuyol combiné.....	77	73	73	52	70	73	72	
Thuyol total.....	100	100	100	100	100	100	100	
Thuyone.....	"	.4	"	"	12.2	6.0	"	

Nous notons tout d'abord que *les premières inflorescences renferment une essence qui ne paraît pas être plus soluble que celle des feuilles*, à l'inverse de ce qui aura lieu plus tard.

Une constatation analogue fut faite dans le cas du basilic à un stade correspondant. Il semble donc que, après une végétation d'une longue durée, l'essence, déjà profondément élaborée dans la feuille, ait gagné l'inflorescence, tandis que, par suite de phénomènes d'équilibre chimique très fréquents dans l'organisme vivant, une nouvelle quantité d'essence se formait dans la feuille pour remplacer l'essence déversée dans les sommités florifères où d'ailleurs certains principes sont consommés. Ainsi s'explique que la feuille renferme une essence dont le stade d'évolution, en ce qui concerne les éthers, paraît postérieur à celui de l'essence contenue dans l'inflorescence naissante.

Si nous continuons d'examiner les résultats au point de vue de la comparaison des divers organes entre eux, nous observons que *l'essence de racines contient le plus d'éthers et possède en même temps le plus fort rapport d'éthérification, ensuite vient l'essence de tiges, puis celle d'inflorescences et enfin celle de feuilles. En ce qui concerne le thuyol libre, les différences ne sont pas très sensibles. La thuyone se trouve en proportion maxima dans l'essence de feuilles; l'essence de tiges n'en contient que des traces.* Il y a là un fait qui mérite quelque attention. Des recherches antérieures, effectuées par l'un de nous, ont montré le rôle de la floraison dans l'apparition des cétones et des aldéhydes terpéniques. Ce rôle se manifeste encore ici, en ce sens que les proportions de thuyone étaient insignifiantes au stade précédent et qu'elles sont devenues maintenant bien supérieures. Mais, tandis qu'en étudiant

la menthe poivrée, il avait été trouvé que la menthone s'accumulait dans l'essence d'inflorescences, tandis que nous montrerons plus tard que c'est l'essence d'inflorescences qui, chez la verveine, renferme le plus de citral, nous constatons ici la présence, dans l'essence de feuilles, d'une proportion de thuyone supérieure à celle trouvée dans l'essence d'inflorescences. Comment expliquer ce fait qui se manifestera d'une façon continue jusqu'au terme de l'évolution de la plante ? Il est probable que la thuyone, comme d'ailleurs les autres cétones ou aldéhydes, est détruite par oxydation dans l'inflorescence où une quantité importante d'huile essentielle est effectivement consommée. Tandis que le citral, par exemple, est un des principes les plus solubles de l'essence de verveine, la thuyone est, au contraire, un des constituants les moins solubles de l'essence d'absinthe. Aussi conçoit-on que la proportion de cette cétone augmente dans l'essence de feuilles, lorsque les composés terpéniques circulent depuis ces organes jusqu'aux inflorescences où est fait un apport de produits relativement solubles, c'est-à-dire riches en thuyol, pauvres en thuyone.

Comparons le stade actuel au stade précédent. Durant la longue période comprise entre le premier stade examiné et les débuts de la floraison, les modifications suivantes se sont produites : *Dans la racine s'est accumulée une essence extrêmement riche en éthers et dès lors peu soluble. Chez tous les organes, et par conséquent dans l'ensemble de la plante, le rapport d'éthérification du thuyol s'est accru pendant que diminuait le thuyol total. La thuyone est apparue en proportion sensible.*

On observe ici, comme d'ailleurs dans la suite, que la composition de l'essence des feuilles diffère peu de la composition de l'essence de la plante entière. C'est même au début de la floraison, c'est-à-dire alors que, dans la feuille, l'essence paraît se renouveler d'une façon particulièrement active, que l'on note la différence la plus sensible.

Étudions les variations de poids des divers constituants odorants :

POIDS DES DIVERS COMPOSÉS TERPÉNIQUES CONTENUS DANS					
	les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflo- rescences d'un pied.	un pied.
Ethers.....	35 ^{mgr}	66 ^{mgr}	200 ^{mgr}	130 ^{mgr}	432 ^{mgr}
Thuyol { combiné.....	28	52	157	102	339
libre.....	8	19	70	37	134
Thuyol { total.....	36	71	227	139	473
Thuyone.....	—	1	65	22	—

VARIATIONS (1) SUBIES ENTRE LE 1 ^{er} ET LE 2 ^e STADE par les poids des décomposés terpéniques contenus dans					
	les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflo- rescences d'un pied.	un pied.
Ethers.....	+35 ^{mgr}	+53 ^{mgr}	+64 ^{mgr}	+130 ^{mgr}	+283 ^{mgr}
Thuyol { combiné.....	+28	+42	+50	+102	+222
libre.....	+8	+14	+11	+37	+70
Thuyol { total.....	+36	+56	+61	+139	+292
Thuyone.....	»	»	+57	+22	»

(1) Le signe + indique qu'il y a eu augmentation; le signe — marque les diminutions

Pendant l'intervalle compris entre le stade précédent et le stade considéré, *il s'est formé du thuyol dont la majeure partie a été étherifiée. De la thuyone a également pris naissance d'une façon active.*

3^e STADE (4 août 1905 : *floraison avancée*). — Faisons connaître la composition des essences à cette date.

	RACINES	TIGES	FEUILLES			INFLORES- CESSES	PLANTE entière		
			Partie de l'essence						
			essence totale.	essence totale.	séparée par décanta- tion.			extraite des eaux.	essence totale.
Ethers.....	49.6 %	45.0 %	38.1 %	24.8 %	34.6 %	30.6 %	36.2 %		
Thuyol } combiné.....	39.9	35.4	39.9	19.5	27.2	24.0	28.5		
libre.....	4.9	7.7	9.9	18.7	12.2	16.1	12.1		
Thuyol } total.....	43.9	43.1	39.8	38.2	39.4	40.1	40.6		
Thuyol combiné	39	32	75	51	69	60	70		
Thuyol total	100	100	100	100	100	100	100		
Thuyone.....	»	»	»	»	12.1	4.4	»		

Dans les racines et dans les tiges, le rapport d'éthérification continue d'augmenter. Il demeure, par conséquent, toujours plus élevé que dans la feuille où il n'a pas varié. Dans l'inflorescence, il a sensiblement baissé, ce qui entraîne une diminution en ce qui concerne l'essence de la plante entière. Dans les essences de tous les organes, la proportion de thuyol total a diminué. La proportion de thuyone est demeurée invariable dans l'essence de feuilles, elle a baissé légèrement dans l'essence d'inflorescences. Cette dernière variation correspond d'ailleurs à une consommation importante d'essence.

Comme on l'avait constaté pour le basilic, durant l'accomplissement des fonctions de la fleur, l'essence d'inflorescences devient plus soluble.

Voyons maintenant quelle est la nature des produits formés ou accumulés dans les divers organes et celle des constituants qui ont disparu.

POIDS DES DIVERS COMPOSÉS TERPÉNIQUES CONTENUS DANS					
	les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflo- rescences d'un pied.	un pied.
Ethers.....	44 ^{gr}	47 ^{gr}	104 ^{gr}	83 ^{gr}	278 ^{gr}
Thuyol { combiné.....	34	37	82	65	218
libre.....	4	8	37	44	93
total.....	39	45	119	109	311
Thuyone.....	"	"	36	12	"

Mettons en évidence les variations survenues depuis le stade précédent.

VARIATIONS SUBIES ENTRE LE 2 ^e ET LE 3 ^e STADE par les poids des composés terpéniques contenus dans					
	les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflo- rescences d'un pied.	un pied.
Ethers.....	+9 ^{gr}	-19 ^{gr}	-96 ^{gr}	-47 ^{gr}	-154 ^{gr}
Thuyol { combiné.....	+6	-15	-75	-37	-121
libre.....	-4	-11	-33	+7	-41
total.....	+2	-26	-108	-30	-162
Thuyone.....	"	"	-29	-10	"

Dans la racine, il y a eu une telle accumulation d'éthers que le thuyol total a augmenté malgré une diminution du poids de thuyol

libre. La perte subie par la tige porte à la fois sur le thuyol libre et sur le thuyol combiné. La diminution du poids des divers composés odorants de la feuille est générale, mais elle est particulièrement sensible pour le thuyol libre et total, puisque leurs proportions ont baissé dans l'huile essentielle. Dans les inflorescences, malgré une consommation d'essence, on voit augmenter le poids de thuyol libre. Cela se conçoit aisément si l'on remarque qu'il s'agit là du principe le plus soluble. Donc, *en même temps que de l'essence est consommée, le thuyol, corps relativement soluble, disparaît d'une façon particulièrement rapide dans la feuille et augmente dans l'inflorescence.* Ce fait concorde avec ceux établis précédemment pour montrer que l'essence passe de la feuille dans l'inflorescence.

Si l'on considère le pied tout entier, on constate que, depuis le stade précédent, le poids de chacun des principes se trouve réduit; on peut dire qu'il y a consommation de chacun d'eux.

4^e STADE (2 septembre 1905 : *floraison avancée*). — Il ne faut pas oublier que, entre le 3^e et le 4^e stade considérés, une abondante poussée s'est produite, apportant des feuilles nouvelles et venant, par conséquent, rajeunir la plante. Les huiles essentielles sont donc formées à la fois des constituants profondément modifiés au cours de l'évolution de la plante et des principes qui ont pris naissance récemment dans les nouveaux organes formés.

Nous allons voir quelles sont les transformations qui en résultent.

	RACINES	TIGES	FEUILLES			INFLORES- CENCES	PLANTE entière
			partie de l'essence		essence totale.		
			séparée par décanta- tion	extraite des eaux.			
	essence totale.	essence totale.				essence totale.	essence totale.
Elbers.....	52.2 %	55.6 %	44.7 %	34.8 %	42.9 %	34.9 %	42.8 %
Thuyol { combiné...	41.0	43.7	35.1	27.3	33.7	27.4	33.6
Thuyol { libre.....	0.5	8.6	10.7	18.7	12.2	15.9	12.5
Thuyol { total.....	50.5	52.3	45.8	46.0	45.9	43.3	46.1
Thuyol combiné.....	81	83	77	59	73	63	73
Thuyol total.....	100	100	100	100	100	100	100
Thuyone.....	»	»	14.5	5.9	12.9	4.7	»

Une essence extraite des eaux est moins riche en thuyone qu'une

essence séparée par décantation ; cela nous montre que *la thuyone est un principe relativement peu soluble*.

On constate que les variations subies par la composition de l'huile essentielle entre le 3^e et le 4^e stade sont inverses de celles qui se sont manifestées entre le 2^e et le 3^e. L'essence a donc été réellement rajeunie par suite de la formation de nouveaux organes. Et ce fait concorde bien avec l'apparition d'une nouvelle quantité d'huile essentielle lorsque se produit la poussée signalée.

Voyons maintenant comment se répartissent, en poids, les divers principes odorants entre les différents organes de la plante.

POIDS DES DIVERS COMPOSÉS TERPÉNIQUES CONTENUS DANS					
	les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflo- rescences d'un pied.	un pied.
Ethers	55 ^{mgr}	32 ^{mgr}	239 ^{mgr}	76 ^{mgr}	401 ^{mgr}
Thuyol { combiné.....	43	25	188	60	313
libre.....	10	5	68	35	117
total.....	53	30	256	95	433
Thuyone.....	»	»	72	10	»

VARIATIONS SUBIES ENTRE LE 3 ^e ET LE 4 ^e STADE par les poids des composés terpéniques contenus dans					
	les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflo- rescences d'un pied.	un pied.
Ethers.....	+11 ^{mgr}	-19 ^{mgr}	+135 ^{mgr}	- 7 ^{mgr}	+123 ^{mgr}
Thuyol { combiné.....	+ 9	-12	+106	- 5	+ 97
libre.....	+ 6	- 3	+ 31	- 9	+ 24
total.....	+15	-15	+137	-14	+122
Thuyone.....	»	»	+ 36	- 2	»

On constate que tous les principes odorants dosés continuent de s'accumuler dans la racine, tandis que la tige, au contraire, continue de se vider. Dans la feuille, le poids de tous les composés terpéniques augmente par suite de la nouvelle poussée. L'essence continue de disparaître partiellement de l'inflorescence ; remarquons bien, en effet, qu'il s'agit toujours ici des mêmes organes, aucune inflorescence ne s'étant manifestée sur les nouvelles pousses. La disparition d'essence constatée dans l'inflorescence est maintenant différente de celle observée durant la précédente période, puisque cette fois la perte relative est supportée principalement par le thuyol libre, c'est-à-dire par le constituant le plus

soluble parmi ceux qui ont été dosés. Il semble donc que l'huile essentielle retourne partiellement dans les organes verts, lorsque la fleur a achevé d'accomplir ses fonctions. C'est à une conclusion analogue qu'avaient conduit les recherches effectuées sur le basilic.

CONCLUSIONS.

Les observations recueillies au cours de ce travail précisent un certain nombre de faits importants relatifs à la formation, à la distribution et à l'évolution des composés terpéniques dans les végétaux. Elles jettent également quelque lumière sur le rôle physiologique des matières odorantes et les échanges qui s'opèrent entre les divers organes selon les besoins qui se manifestent aux différentes époques de la végétation.

Nous rappellerons ici la nature des principaux résultats consignés dans les pages qui précèdent et nous nous attacherons plus spécialement à en dégager les conclusions :

1° On a comparé entre elles, aux principales époques de la vie végétale, les huiles essentielles des divers organes de la plante. On a étudié en même temps les solubilités relatives des constituants dosés en analysant séparément la portion de l'essence qui se sépare par décantation et celle qui demeure en dissolution dans l'eau.

2° On a examiné les variations subies par les essences au fur et à mesure de la végétation dans les différentes parties de la plante.

3° On a établi les quantités successives des différents composés terpéniques dans chacun des principaux organes.

4° A l'aide des données précédentes, on a pu suivre les variations que subissent les poids de ces substances au cours de la végétation.

Longtemps avant l'apparition des premières inflorescences, on trouve dans la plante une essence ne renfermant encore que des traces de thuyone. La tige contient une huile essentielle moins soluble que la feuille.

Lorsque les premières inflorescences font leur apparition, on y rencontre tout d'abord une essence qui ne paraît pas être plus soluble que celle des feuilles, ainsi que cela avait été constaté dans le cas du basilic à un stade correspondant. Mais plus tard, il n'en sera plus ainsi. L'essence de racines contient la plus forte proportion d'éthers, ensuite vient l'essence de tiges, puis celle d'inflorescences et enfin celle de feuilles. Les différences ne sont pas très

sensibles en ce qui concerne le thuyol libre. C'est dans l'essence de feuilles que l'on trouve le plus de thuyone ; l'essence de tiges n'en renferme que des traces. Nous avons, dans ce qui précède, commenté la richesse relative de l'essence de feuilles en thuyone et appelé l'attention sur la faible solubilité de cette cétone.

En résumé, à l'approche de la floraison, ce sont surtout les éthers qui s'accumulent dans la racine, tandis que la thuyone apparaît avec une abondance relative. L'augmentation du poids d'essence porte en même temps sur le thuyol.

Nous avons constaté dans notre précédent mémoire que, pendant la fécondation, le poids d'essence diminuait et dans la feuille et dans l'inflorescence. Quel est, de ces deux organes, celui dans lequel s'effectue la consommation des corps odorants ? L'analyse nous permet de conclure que c'est l'inflorescence. Elle conduit, en effet, à cette observation que la diminution du poids de composés terpéniques est particulièrement sensible pour le thuyol, tandis que dans les inflorescences le poids de ce même alcool, principe relativement soluble, augmente malgré une diminution de la quantité d'essence. Il y a donc lieu de penser qu'un mélange relativement soluble est déversé de la feuille dans la fleur où la consommation, au moment de la fécondation, est si active que, en dépit de l'apport fait par le premier organe, on observe encore une perte.

Lorsque la fructification est achevée, de nouvelles pousses font un nouvel apport d'essence qui vient rajeunir celle que conservaient les organes verts. Alors on observe encore, dans les inflorescences desséchées, la disparition d'une certaine quantité d'essence ; mais, tandis qu'au stade précédent le principe relativement le plus soluble, le thuyol, avait augmenté, c'est en ce corps que consiste maintenant la perte relative la plus sensible. Cela s'explique si l'on admet, comme nous l'avons fait à propos du basilic, que l'huile essentielle retourne partiellement dans les organes verts lorsque le rôle de la fleur se trouve terminé.

N° 70. — Contribution à l'étude de l'essence de “*Juniperus phœnicea*” (Suite) : par M. J. RODIÉ.

Je rappellerai d'abord brièvement que, reprenant en détail l'étude de l'essence de “*Juniperus phœnicea*” ou sabine française, j'ai consacré une première communication (*Bull. Soc. Chim.* t. 35, p. 922) à l'examen des constantes physiques et de la partie terpénique de cette essence.

Il m'est alors resté une fraction bouillant au-dessus de 180° , qui représentait en 0/0 les 6 51 de l'essence totale, soit 0,976 sur 15 ^{12} . (Terpènes = 92.30 0/0 et pertes 1.19 0/0).

Cette fraction qui contient vraisemblablement les composés oxygénés et les sesquiterpènes, se présente sous l'aspect d'un liquide épais très coloré en brun rougeâtre avec une odeur particulière rappelant bien le bois de genévrier. Elle possède les propriétés suivantes : P.S. à 15° = 0.946 et P.R. pour 100 mm. = $-1^{\circ}10'$.

Saponifiée par la potasse alcoolique, elle a donné un coefficient de 18.2, ce qui corresp. à 6.37 0/0 d'un éther en $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{C}^{10}\text{H}^{17}$. Soumise à l'ébull. avec l'anhydride acétique comme à l'ordinaire en vue de l'acétyler, elle a donné, après nouvelle saponification, un coefficient de 85.4, ce qui correspond à 25.17 0/0 d'alcool total calculé en $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$; et si l'on retranche de ce chiffre l'alcool combiné 5.03, on trouve que l'essence contient en alcool libre 20. 14 0/0. Mais rien ne prouve que la totalité des alcools contenus dans l'essence se soit éthérifiée, certains ne se prêtant qu'incomplètement à cette opération. Enfin cette fraction s'étant combinée, très peu il est vrai, au bisulfite de sodium, fait déjà signalé par M M. Umney et Bennett, elle contient des composés aldéhydiques ou cétoniques.

Je ne décrirai dans cette communication que les essais et résultats obtenus d'abord en combinant l'essence au bisulfite, ensuite en la saponifiant par la potasse.

Extraction au bisulfite.

L'essence agitée avec le bisulfite n'a tout d'abord pas donné de cristaux. Ce n'est qu'au bout de huit jours que, la température s'étant abaissée, il y a eu un dépôt très faible, quelques grammes à peine. Ils ont été recueillis à part et la solution saline séparée de l'essence par décantation. Les cristaux essorés d'une part, les eaux-mères de l'autre ont été décomposés par le CO^3Na^2 vers 60° - 70° au réfrigérant ascendant. Il s'est formé aussitôt quelques gouttes d'une huile colorée à odeur très spéciale extrêmement puissante. La solution bisulfitique décomposée à part ayant donné un produit d'odeur identique à celle du premier, le tout a été réuni et extrait à l'éther, l'éther évaporé. L'aldéhyde ainsi obtenu a été purifié par un nouveau traitement au bisulfite identique au précédent. Malgré cela le corps obtenu, qui ne pesait que $2^{\text{gr}}, 5$, était fortement coloré et n'était sans doute que dans un état insuffisant de pureté. Une goutte de sa solution alcoolique très diluée recolorait instan-

tanément la fuchsine décolorée par SO^2 et réduisait le nitrated'argent ammoniacal. C'est donc bien un aldéhyde.

J'ai alors tenté de l'identifier avec les composés de cette classe qui se trouvent habituellement dans les essences, et je décrirai brièvement malgré leur insuccès les résultats auxquels j'es suis arrivé.

Acide naphtocinchoninique. — $0^{\text{sr}},25$ de l'aldéhyde ont été chauffés avec $0^{\text{sr}},25$ d'acide pyruvique et $0^{\text{sr}},25$ de β -naphtylamine dans l'alcool absolu. Il s'est fait un sel jaunâtre qui a été essoré, lavé et redissous dans l'alcool bouillant où il était très peu soluble. Le produit ainsi obtenu, chauffé pour en prendre le point de fusion, s'est carbonisé sans fondre entre 260° et 265° . Plusieurs opérations semblables n'ont réussi qu'à élever ce point de décomposition. Enfin le composé a été transformé en chlorhydrate qui a nettement cristallisé. L'acide naphtocinchoninique une fois régénéré se décomposait encore, sans fondre, à 275° - 276° .

Oxime. — L'oxime a été préparée comme d'habitude par le chlorhydrate d'hydroxylamine et CO^2Na^2 . Il s'est formé un composé liquide en très faible quantité.

Semicarbazone. — Elle ne s'est pas formée en mélangeant les réactifs en milieu acétique.

Oxydation. — Enfin l'oxydation opérée au B-M. par le permanganate en solution alcaline a paru détruire complètement l'aldéhyde. L'odeur a disparu et il n'a pas été possible de retrouver d'acide organique dans la liqueur filtrée. L'acide sulfurique en a dégagé des bulles de CO^2 qui sembleraient témoigner que ce mode d'oxydation, pourtant peu énergique, a été trop violent dans ce cas.

Dans ces conditions et ce composé se trouvant en quantité si faible dans la sabine française (d'après ce qui précède (0,0166 0/0), il est très difficile d'arriver à le caractériser. Toutefois en comparant son odeur à celle des aldéhydes connus, citral, citronellal, etc., n'est-il pas impossible de soupçonner un corps nouveau

Saponification par la potasse.

L'essence, débarrassée des traces de bisulfite par lavage à l'eau, a été saponifiée par de la potasse alcoolique à 20 0/0, calculée d'après l'indice de saponification déjà trouvé. Après 2 heures d'ébullition tranquille au B-M. l'alcool a été chassé et les sels formés séparés de l'essence par lavage à l'eau. Cette solution a été purifiée par extraction à l'éther des parties non salines, et ensuite décomposée par l'acide sulfurique au 10° en excès. Il s'est formé une

couche surnageante ayant une forte odeur d'acide caproïque et une solution. Le tout a été décanté, puis la couche insoluble a été lavée à l'eau et cette eau réunie à la solution précédente. Comme l'insoluble présentait encore un peu l'odeur de l'essence en outre de celle des acides gras, cette partie a été traitée de nouveau comme ci-dessus par la KOH et les mêmes opérations ont été pratiquées. De cette façon, j'ai obtenu les acides solubles dans l'eau à l'état très dilué, mélangés de sels et de SO^4H^2 en excès, et les acides insolubles dans l'eau.

Etude des acides solubles. — La solution a été de nouveau neutralisée à la soude de façon à pouvoir la concentrer sans crainte de pertes par entraînement pendant la concentration. Une fois la solution réduite à un faible volume, elle a été épuisée à l'éther pour lui enlever les dernières traces de corps insolubles, et les acides ont été remis en liberté par l'acide sulfurique. Pour les séparer de ce mélange, ils ont été soumis à un entraînement par la vapeur d'eau, pendant lequel j'ai tenté de pratiquer un premier fractionnement en séparant de 200 en 200 cc. Mais ces diverses fractions ne présentait que l'odeur d'acide acétique, dont la présence a déjà été signalée par MM. Unney et Bennett ; j'en ai complété l'identification par l'analyse du sel d'argent et la réaction des acétates avec l'acide arsénieux. Je dois dire que, dans ces analyses, j'ai obtenu des chiffres toujours trop faibles, ce qui semblerait indiquer la présence d'un autre acide soluble à teneur en carbone plus élevée.

Etude des acides insolubles. — Cette fraction qui paraissait, autant qu'on peut en juger par l'odeur, formée en partie d'acide caproïque, a été distillée au vide pour la séparer des résines acides qui lui donnent une consistance pâteuse et une couleur noire très foncée. Ces résines sont très abondantes dans la sabine comme dans l'huile de cade qui provient d'un genévrier voisin. Le liquide clair ainsi obtenu a été rectifié sans vide pour noter les températures d'ébullition. Toutefois, à cause de la faible quantité du produit, il n'est pas permis d'espérer de le purifier par ce procédé, et voici les chiffres obtenus.

La distillation commence à 190° sous 732 mm. Le thermomètre marque un arrêt relatif jusqu'à 210° , puis s'élève rapidement, sans toutefois que la distillation s'arrête, jusqu'à 255° où il semble jouir d'une certaine stabilité jusqu'à 265° . A ce moment il ne reste presque plus rien dans le petit ballon. Les poids de ces fraction étaient : de 190 à $210^\circ = 6^{\text{r}}2$, de 210 à $255^\circ = 1^{\text{r}}3$ et de 255 à $265^\circ = 2^{\text{r}}5$.

La première fraction (190°-210°) est parfaitement soluble dans l'alcool et les dissolvants organiques, inactive, et possède un poids spécifique de 0.980 à 16°. Son odeur est nettement caproïque. Elle n'est pas encore tout à fait pure, car elle ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant. Ce n'est qu'après être passé encore une fois par le sel de sodium, que l'acide se prend dans un mélange de glace et de sel en une masse qui se liquéfie vers 0°. Le sel d'argent, formé par double décomposition, s'est montré assez soluble dans l'eau, d'où il s'est précipité en cristaux microscopiques. Analysé en le décomposant par la chaleur, il a donné un résidu métallique de 48.05 et 47.90 0/0, ce qui correspond à l'acide caproïque, bien que ces chiffres soient un peu faibles.

Le deuxième fraction, entre 210° et 255°, n'a pas été étudiée ; elle semble en effet être composée d'un mélange de la fraction qui la précède et de celle qui la suit.

La dernière fraction (255°-265°) possède une forte odeur d'acide caproïque, dont elle a du reste le point d'ébullition. Mais tous les efforts pour l'identifier avec cet acide ont été inutiles. Elle semblait au contraire s'en éloigner davantage à chaque purification. Sa densité surtout est surprenante ; elle a été trouvée d'abord de 0.970 à 15°, chiffre fort éloigné de celui de tous les acides gras à poids atomique élevé. Après plusieurs purifications qui consistaient à passer par le sel de sodium et celui de baryum, la densité au lieu de diminuer, avait légèrement augmenté, et atteignait 0.975. Enfin l'acide soumis au froid se prenait en masse qui fondait dès qu'elle était retirée du bain. Dans ces conditions, je ne puis voir dans cette portion, malheureusement trop faible pour se prêter à une étude plus approfondie, qu'un mélange où peuvent se trouver, par exemple, un acide gras saturé et un oxyacide ou tout autre corps analogue à densité très élevée. Peut-être cette fraction représente-t-elle l'acide dont Fromm à déjà parlé à propos de la sabine allemande, acide qui, dit-il, bout vers 258°

En résumé l'essence de "*Juniperus phœnicea*" semble se distinguer de celle des autres genévriers par la présence en très faible quantité d'un aldéhyde à odeur caractéristique qui est peut-être un corps nouveau. L'essence contient une assez notable proportion d'éthers qui contribuent à lui donner son odeur, sans la former exclusivement. Les acides de ces éthers sont nombreux : parmi eux les acides acétique et caproïque ont pu être déterminés avec certitude ; mais il est hors de doute qu'en opérant sur des quantités d'essence plus considérables on n'arrive à en caractériser plusieurs autres.

La fraction non terpénique, débarrassée de l'aldéhyde et des acides, fera l'objet de recherches ultérieures.

(Laboratoire de recherches de la Maison Lautier Fils à Grasse.)

N° 70. — Recherches sur la répartition de la vicianine et de sa diastase dans les graines de légumineuses ; par M. Gabriel BERTRAND et M^{lle} L. RIVKIND.

L'existence d'un nouveau glucoside cyanhydrique, la vicianine, signalée récemment par l'un de nous (1) dans la graine d'une légumineuse, *Vicia angustifolia*, Roth., nous a engagés à rechercher si ce glucoside existait chez des espèces voisines et jusque chez des genres plus ou moins éloignés de la même famille. Nous nous sommes préoccupés de savoir aussi quelle était la répartition de la diastase dédoublant la vicianine dans les graines des légumineuses.

Nos expériences ont porté sur près de soixante espèces appartenant à plus de quarante genres, choisis dans les diverses tribus (2).

Ces expériences sont divisées en trois séries.

Dans la première, nous avons cherché si les graines contenaient la diastase. Pour cela, 10 gr. de graines finement pulvérisées étaient placés dans un petit ballon avec 50 cc. d'eau chloroformée et 0^{gr},050 de vicianine pure. Après 24 heures de contact, à la température de 30°, on distillait le mélange à la vapeur, de façon à recueillir 10 à 15 cc. de liquide dans lequel on cherchait l'acide cyanhydrique par la réaction du bleu de Prusse.

On produisait cette réaction en ajoutant successivement au liquide distillé et en agitant après chaque addition : 3 gouttes de sulfate ferreux à 20/0, 1 goutte de potasse à 50 0/0, 10 gouttes d'acide chlorhydrique pur (3). En opérant ainsi, quand il y a beaucoup d'acide cyanhydrique, la coloration bleue apparaît aussitôt ;

(1) Bull. Soc. chim., 4^e série, t. 4, p. 151-153 ; 1907. — Une erreur d'impression s'est glissée dans ce mémoire au sujet de la solubilité de la vicianine dans l'eau ; c'est de 1.2 à 1.3 0/0 qu'il faut lire au lieu de 0,12 à 0.13 0/0, p. 153, ligne 11.

(2) La plupart de ces graines provenaient de la maison Vilmorin ; les autres avaient été récoltées au Muséum d'histoire naturelle et mises gracieusement à notre disposition par M. le professeur Costantin.

(3) Il est préférable de ne pas ajouter de sel ferrique, dont l'action oxydante pourrait détruire une partie de l'acide cyanhydrique ; il y a toujours assez d'oxygène dissous pour compléter la réaction.

dans le cas contraire, la couleur jaune du sel ferrique condensé qui prend naissance masque la présence du bleu de Prusse, mais, après quelque temps, l'action de l'acide chlorhydrique se poursuivant, la couleur jaune disparaît et l'on distingue la moindre coloration bleue.

Presque toutes les graines ont donné un résultat positif. Seules, les suivantes n'ont pas fourni de coloration bleue et peuvent être considérées comme exemptes de diastase dédoublante en quantité appréciable :

Anagyris foetida L.

Astragalus falcatus.

Casse (*Cassia fistula* L.).

Caroubier (*Ceratonia siliqua* L.).

Coronille bigarrée (*Coronilla varia* L.).

Févier d'Amérique (*Gleditschia triacanthos* L.).

Galéga (*Galega officinalis* L.).

Gesse vivace (*Lathyrus sylvestris* L., variété améliorée).

Lupin blanc (*Lupinus albus* L.).

Sophora du Japon (*Sophora japonica* L.).

Vesce de Narbonne (*Vicia narbonensis* L.).

Les graines de l'arbre de Judée (*Cercis siliquastrum* L.) ont donné une réaction douteuse.

Dans la deuxième série, les graines pulvérisées ont été mises en contact avec de l'eau chloroformée sans addition de vicianine. Lorsqu'on ne trouvait pas d'acide cyanhydrique dans le produit de distillation et que l'expérience de la première série avait cependant démontré l'existence de la diastase spécifique, c'est que la graine ne renfermait pas de vicianine, ni de glucoside analogue, du moins en proportion sensible.

Ce cas a été le plus général, car les graines de *Vicia angustifolia*, Roth., et de *Vicia macrocarpa*, Bertol., ont seules permis de produire la réaction du bleu de Prusse. Afin d'atteindre une plus grande approximation, nous avons opéré sur 100 gr. de graines — soigneusement triées — avec *Vicia villosa*, Roth., *V. narbonensis* L., *V. sativa* L., et sa variété *V. alba*. Nous avons eu alors avec *Vicia sativa* type une coloration bleue, excessivement faible.

Si les graines appartenaient vraiment à une espèce unique, ce qu'il est difficile d'affirmer d'après un simple examen, il faudrait en conclure que la vesce commune renferme une très petite quantité de glucoside cyanhydrique. Avec *Vicia cracca* L., *V. dume-*

torum L. et *V. fulgens*, Batt., nous avons opéré seulement sur 10 gr. (1).

Voici la liste des graines avec lesquelles la réaction a été négative :

Acacia doulbata, Link.

Acacia picantha, Benth.

Acacia retinodes, Schl., var. *floribunda*.

Ajonc (*Ulex europaeus*, Sm.).

Anthyllis barba Jovis.

Bagueaudier (*Colutea arborescens* L.).

Cytise (*Cytisus Laburnum* L.).

Dolique de la Floride (*Dolichos* sp. ?).

Ers (*Ervum ervilia* L.).

Cytise blanc prolifère.

Féverolle de Lorraine (*Faba vulgaris* v. *minor*, Mönch.).

Fenugrec (*Trigonella scænum-græcum* L.).

Fève tonka (*Coumarouna odorata*, Aubl.).

Fève de Calabar (*Physostigma venenosum*, Balf.).

Genêt commun (*Sarothamnus scoparius* K.).

Genêt des teinturiers (*Genista tinctoria* L.).

Gesse cultivée (*Lathyrus sativus* L.).

Genêt d'Espagne (*Spartium junceum* L.).

Glycine (*Wistaria frutescens* D. C.).

Indigo (*Indigofera tinctoria* L.).

Jarrosse d'Auvergne (*Lathyrus cicera* L.).

Jequirity (*Abrus precatorius* L.).

Lotier velu (*Lotus* sp. ?).

Lupin jaune (*Lupinus luteus* L.).

Lupin bleu (*Lupinus angustifolius* L.).

luzerne de Provence (*Medicago sativa* L.).

Lupuline (*Medicago lupulina* L.).

Lentillon (*Lens* var. ?).

Mélilot blanc (*Melilotus alba*, Lam.).

(1) Ritthausen et Kreusler ont obtenu de l'acide cyanhydrique avec des graines de vesce, originaires de la Grèce ou récoltées en Allemagne (*Journ. f. prakt. Ch.*, nouvelle série, t. 2, p. 331 338; 1870). Il s'agissait peut-être de *Vicia sativa*, exceptionnellement riche, ou d'un mélange de cette espèce avec une autre. Plus récemment, M. Guignard (*Bull. Sc. pharm.*, t. 13, p. 346; 1906), reprenant les expériences de Bruyning et Van Haarst, auxquelles il a été déjà fait allusion dans mon mémoire antérieur, a constaté l'absence d'acide cyanhydrique dans les graines de *V. cracca*, *V. narbonensis*, *V. fulgens*, *V. dumetorum* et *V. villosa*, tandis que *V. macrocarpa* lui a fourni 0 gr. 30 de ce corps par kilogramme.

Pois d'Auvergne (*Pisum var. ?*).
Régliasse (*Glycyrrhiza glabra L.*).
Robinier (*Robinia pseudo-acacia L.*).
Serradelle (*Ornithopus sativus*, Brot.).
Soja (*Soja hispida*, Mönch.).
Sainfoin (*Hedysarum coronarium L.*).
Trèfle des sables (*Anthyllis vulneraria L.*).
Trèfle blanc (*Trifolium repens L.*).
Trèfle violet (*Trifolium pratense L.*).
Trèfle incarnat (*Trifolium incarnatum L.*).
Trèfle filiforme (*Trifolium filiforme L.*).
Vesce velue (*Vicia villosa*, Roth.).
Vesce blanche (*Vicia sativa v. alba*).
Vesce commune de printemps (*Vicia sativa L.*).
Vesce multiflore (*Vicia cracca L.*).
Vicia dumetorum L.

Liste à laquelle il faut ajouter celle des plantes nommées dans la première série d'expériences.

La troisième et dernière série d'expériences a porté seulement sur les graines qui, lors de la première, s'étaient montrées exemptes de diastase et qui, par suite, auraient pu contenir de la vicianine sans le manifester au contact de l'eau. 10 gr. de ces graines ont été mélangées avec la moitié de leur poids d'une graine reconnue très riche en diastase (*Anthyllis vulneraria L.*), puis abandonnées à l'étuve à $+30^{\circ}$ avec 50 cc. d'eau chloroformée.

Cette série d'expériences a montré que les graines exemptes de diastase étaient également dépourvues de glucoside cyanhydrique.

La réaction du bleu de Prusse, obtenue avec les graines de *Vicia macrocarpa*, était-elle bien due à la vicianine?

Nous avons vérifié qu'il en était réellement ainsi en traitant 1 kgr. de graines par la méthode déjà décrite. Nous avons séparé de la sorte 1^{re}, 2 de cristaux ayant tous les caractères du glucoside extrait de *Vicia angustifolia*.

En résumé, parmi les espèces examinées appartenant à quarante genres de la famille des légumineuses, la plupart renferment une diastase (émulsine) capable d'hydrolyser la vicianine. On ne trouve d'espèce contenant le glucoside que dans le genre

Vicia, encore la répartition des deux substances dans ce genre unique est-elle irrégulière, puisqu'on peut même citer un cas, celui de *Vicia narbonensis*, où il n'y a ni diastase, ni vicianine.

N° 72. — Appareil continu pour la préparation de l'oxygène pur utilisable dans l'analyse organique par M. M. A. SEYEWETZ et L. POIZAT.

Nous avons cherché à réaliser un procédé de préparation simple et continu de l'oxygène pur, pouvant fournir ce gaz sous une pression suffisamment constante pour dispenser de l'emploi du gazomètre.

Dans ce but, nous nous sommes adressés à l'eau oxygénée qui est fabriquée aujourd'hui sur une grande échelle et à très bas prix à cause de ses nombreux emplois industriels.

Nous avons pensé primitivement pouvoir obtenir une décomposition régulière de l'eau oxygénée en la soumettant à l'action bien connue d'un catalyseur, tel que le bioxyde de manganèse dans un appareil à déplacement analogue à ceux qui sont employés pour la préparation de l'acide carbonique ou de l'hydrogène (appareil Deville, Kipp, etc.).

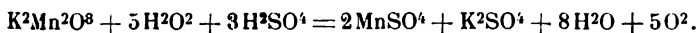
Dans aucun cas, il ne nous a été possible d'obtenir un dégagement régulier d'oxygène, et cela pour les causes suivantes que nous avons vérifiées expérimentalement :

1° La vitesse du dégagement d'oxygène augmente avec la surface de contact du bioxyde de manganèse et de l'eau oxygénée.

2° Cette vitesse est sensiblement proportionnelle, toutes conditions égales d'ailleurs, à la concentration de l'eau oxygénée.

Par contre, nous avons pu obtenir de très bons résultats en décomposant l'eau oxygénée par le permanganate de potassium.

Nous avons repris l'étude de la réaction du permanganate de potassium sur l'eau oxygénée utilisée déjà par Gahring (1) pour préparer l'oxygène et que l'on emploie couramment, comme on le sait, pour le titrage de l'eau oxygénée. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :



Nous avons opéré en solution acide, neutre et alcaline, et c'est en milieu acide que nous avons obtenu les meilleurs résultats.

En liqueur neutre, ainsi qu'en liqueur alcaline, il se dépose un

(1) *Chemiker Zeitung*, 1889.

oxyde de manganèse, et, pour une même quantité d'eau oxygénée, il se dégage beaucoup moins d'oxygène : 100 cc. d'une solution d'eau oxygénée qui, en solution acide, fournit 1800 cc. d'oxygène, n'en donne que 1000 cc. environ en solution neutre.

En solution acide, les résultats sont excellents, soit qu'on fasse tomber l'eau oxygénée dans le permanganate, soit qu'on opère de la façon inverse. Mais, quel que soit le mode adopté, il est indispensable que la solution qui tombe dans l'autre soit la plus dense ; sans quoi les deux liquides ne se mélangent pas et réagissent mal. Cette condition sera toujours remplie si l'acide nécessaire à la réaction est mélangé à la solution qui s'écoule dans l'autre.

Nous avons adopté l'appareil utilisant la chute du permanganate dans l'eau oxygénée à cause de sa plus grande simplicité.

Notre appareil se compose d'un flacon F (dans lequel on place l'eau oxygénée) d'une contenance à peu près double de celle du volume de l'eau oxygénée employée ; ce flacon est muni d'un bouchon à trois trous. Dans l'un de ces trous est adapté un entonnoir à robinet destiné à faire écouler le permanganate, le deuxième trou est traversé par la grande branche d'un siphon plongeant jusqu'au fond du flacon permettant de vidanger l'appareil et le troisième porte le tube à dégagement de l'oxygène. La branche du siphon qui plonge dans l'intérieur du flacon est coudée de façon que la solution du permanganate qui s'écoule de l'entonnoir à robinet tombe sur cette branche au lieu de tomber goutte à goutte dans l'eau oxygénée. On obtient ainsi un dégagement d'oxygène plus régulier, car le permanganate s'étale à la surface de l'eau oxygénée, ce qui empêche l'oxygène de se dégager par saccades.

Les quantités de réactifs qui nous ont paru les meilleurs sont les suivantes :

Dans le flacon :

Eau oxygénée à 10 volumes..... 500 cc.

Dans le tube à entonnoir :

Permanganate de potassium..... 25 gr.

Eau 500 cc.

Acide sulfurique concentré..... 50 cc.

On obtient ainsi environ 10 litres d'oxygène environ pour 500 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes, soit le double de la quantité d'oxygène contenue dans l'eau oxygénée.

Lorsque toute l'eau oxygénée est décomposée, il suffit d'ouvrir la pince du siphon, ce qui vide l'appareil, puis on introduit une

nouvelle quantité d'eau oxygénée par le même siphon, dont on raccourcit la grande branche extérieure en supprimant la partie mobile fixée par un raccord en caoutchouc. On amorce le siphon en aspirant par le tube à entonnoir.

L'oxygène fourni par ce procédé ne renferme comme impuretés que des traces de chlore et d'ozone. Le chlore provient de l'acide chlorhydrique libre contenu dans l'eau oxygénée ou mis en liberté par l'action de l'ac. sulfurique sur les chlorures. On l'élimine totalement par un passage dans un laveur à potasse.

Cet appareil nous a donné d'excellents résultats pour la production de l'oxygène dans les combustions organiques. En raison de la grande régularité du dégagement de l'oxygène qui peut être réglé à une vitesse quelconque, il dispense de l'emploi d'un gazomètre.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Comparaison entre les phénomènes chimiques déterminés par un échauffement résultant de causes purement calorifiques et ceux dus à un échauffement produit par des actions électriques; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 144, p. 53; 14.1.1907). — L'auteur attire l'attention sur les différences qui existent entre l'échauffement calorifique proprement dit et l'échauffement compliqué par des influences électriques, susceptibles de modifier profondément la nature des énergies concourantes et la théorie des phénomènes.

R. MARQUIS.

Sur la préparation de l'hélium pur par filtration des gaz de la clévéite à travers une paroi de silice; Adrien JACQUEROD et F.-Louis PERROT (*C. R.*, t. 144, p. 135; 21.1.1907). — Les auteurs ont montré précédemment que l'hélium diffuse facilement à travers une ampoule de silice portée à haute température. La silice est, d'autre part, imperméable aux autres gaz à l'exception de l'hydrogène et, peut être, de l'oxyde de carbone jusqu'à 1067°. Ces observations ont permis d'instituer un procédé de purification de l'hélium dont les auteurs donnent le détail.

R. MARQUIS.

Solubilité du carbone dans le carbure de baryum et le carbure de strontium; H. MOREL KAHN (*C. R.*, t. 144, p. 197; 28. 1.1907). — Ce travail fait suite à celui relatif à la solubilité de C dans CaC_2 (*C. R.*, t. 143, p. 49). Les carbures de Ba et de Sr dissolvent environ 6 0/0 de carbone. Ils se comportent comme celui de Ca. Au delà d'une certaine température, les résultats ne sont plus comparables entre eux à cause de la dissociation du carbure et de sa volatilisation.

R. MARQUIS.

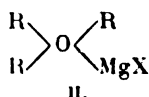
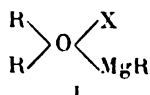
Étude de l'influence des radicaux sur le caractère des valences complémentaires de l'oxygène; TCHELINZEFF (*C. R.*, t. 143, p. 1237, 31.12.1906). — L'éther sulfurique réagit sur les combinaisons organomagnésiennes du type RMgI avec une grande énergie et un fort dégagement de chaleur. Il se forme ainsi des monoéthérate $\text{RMgI} \cdot (\text{C}^3\text{H}^5)_2\text{O}$ et des diéthérate $\text{RMgI} \cdot 2(\text{C}^3\text{H}^5)_2\text{O}$. L'auteur a déterminé les quantités de chaleur dégagées par ces réactions, lorsqu'on met en jeu des éthers-oxydes différents. Voici les résultats des expériences, dans lesquelles l'organomagnésien employé était $\text{C}^3\text{H}^7\text{MgI}$

Éther-oxyde.	q $\text{RMgI} + \text{R}^2\text{O}.$	q' $\text{RMgIR}^2\text{O} + \text{R}^2\text{O}.$	$Q = q + q'.$	Q déterminé directement.
$\text{C}^2\text{H}^5\text{-O-C}^2\text{H}^5$	6.63	6.16	12.79	12.60
$\text{C}^3\text{H}^7\text{-O-C}^2\text{H}^5$	6.15	5.93	12.08	12.12
$i\text{C}^4\text{H}^9\text{-O-C}^2\text{H}^5$	5.84	5.37	11.21	11.40
$i\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-O-C}^2\text{H}^5$	6.17	5.47	11.64	11.73
$i\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-O-C}^5\text{H}^{11}$	5.91	4.54	10.45	10.31
$\text{C}^6\text{H}^5\text{-O-CH}^3$	"	"	"	"
$\text{C}^6\text{H}^5\text{-O-C}^2\text{H}^5$	"	"	"	"

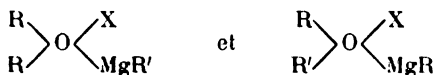
Les éthers-oxydes phényliques provoquent un dégagement de chaleur à peu près nul. L'auteur fait observer que les composés de l'azote présentent un phénomène analogue, l'addition d'acide à la triphénylamine n'est accompagnée d'aucun dégagement de chaleur.

R. MARQUIS.

Étude d'un cas d'isomérisie parmi les combinaisons oxoniennes de Grignard et Baeyer; W. TCHELINZEFF (*C. R.*, t. 144, p. 88; 14.1.1907). — Les combinaisons de l'éther avec les composés organomagnésiens peuvent être représentés d'après Baeyer par la formule I et d'après Grignard par la formule II



La formule de Baeyer permet de prévoir des isoméries caractérisées par les structures suivantes :

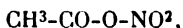


L'auteur s'est proposé de caractériser ces isomères par leur effet thermique sur l'eau. Il a préparé par exemple $\text{C}^3\text{H}^5 > \text{O} < \text{MgC}^3\text{H}^5$ par action de $\text{C}^3\text{H}^5\text{-O-C}^3\text{H}^7$ sur $\text{C}^3\text{H}^5\text{MgI}$ et $\text{C}^3\text{H}^5 > \text{O} < \text{MgC}^3\text{H}^7$ par action de $\text{C}^3\text{H}^5\text{-O-C}^3\text{H}^5$ sur $\text{C}^3\text{H}^7\text{MgI}$, et a mesuré les chaleurs dégagées par action de l'eau sur ces deux composés. Ces quantités de chaleur sont extrêmement voisines et ne permettent pas de résoudre le problème.

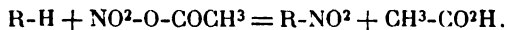
Cependant l'auteur considère l'isométrie comme démontrée, en faveur de la formule de Baeyer, par ce fait que la combinaison de l'oxyde d'éthyle-isoamyle avec $\text{C}^3\text{H}^5\text{MgI}$ est décomposée par l'eau avec formation d'éthane, alors que la combinaison de l'oxyde d'éthyle avec $i\text{C}^3\text{H}^{11}\text{MgI}$ est décomposée avec formation d'isopentane.

R. MARQUIS.

Sur l'azotate d'acétyle ; Amé PICTET et Eugène KHOTINSKY (*C. R.*, t. 144, p. 210; 28.1.1907). — En dissolvant à froid l'anhydride azotique dans l'anhydride acétique, et distillant ensuite sous pression réduite, on obtient l'azotate d'acétyle



sous forme d'un liquide incolore, mobile, fumant à l'air et hygroscopique, bouillant à 22° sous 70 mm. L'azotate d'acétyle transforme les alcools en acétates ou azotates suivant la nature de l'alcool et la température. Il donne avec l'aniline un mélange d'acétanilide et d'azotate d'aniline. Il se comporte, vis-à-vis des substances aromatiques comme un agent de nitration énergique



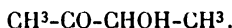
Il nitre le benzène, le toluène, l'anthracène, le thiophène au-dessous de 0°. En présence des dérivés substitués du benzène, il manifeste une tendance à introduire le groupe NO^2 en ortho. Ainsi avec le toluène, on obtient 10 fois plus de dérivés *o*-nitré que de dérivé *p*-nitré. Avec l'acétanilide, on obtient exclusivement de l'*o*-nitro-acétanilide.

R. MARQUIS.

Transformation des alcools primaires saturés en acides monobasiques correspondants; H. FOURNIER (*C. R.*, t. 144, p. 331; 11.2.1907). — L'auteur a pu effectuer cette transformation par oxydation au moyen du permanganate de potassium dans des conditions bien déterminées. Par exemple, pour oxyder l'alcool isobutylique, on répartit dans plusieurs ballons le mél. de 100^{gr} de cet alcool avec 60^{gr} KOH et 600^{gr} d'eau, puis on ajoute peu à peu 280^{gr} MnO⁴K dissous dans 9^l d'eau. L'opération s'effectue à 10°, il convient d'éviter tout échauffement. Après filtration et concentration du liquide, on ajoute lentement SO⁴H². On extrait l'acide isobutyrique à l'éther. Le rendement est de 75 0/0. Ce procédé a été appliqué aux alcools isoamylique, isohexylique, isoheptylique; les rendements ont varié de 70 à 75 0/0. L'alcool éthylique a donné un rendement moins bon (50 0/0). Les alcools mis en œuvre ont été préparés synthétiquement par la méthode de Grignard en partant de l'alcool isobutylique. L'auteur modifie un peu le mode opératoire. Il place dans un ballon le Mg et le trioxyméthylène avec un peu d'éther, il fait couler goutte à goutte le mél. de bromure alcoolique et d'éther, puis il chauffe à 40° pendant 4-5 heures.

R. MARQUIS.

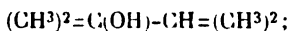
Le superoxyde de la méthyléthylcétone; PASTUREAU (*C. R.*, t. 144, p. 90; 14.1.1907). — La méthyléthylcétone, traitée par H²O² en présence d'un catalyseur acide, donne un superoxyde (C⁴H⁸O³)² en même temps que du méthylacétol



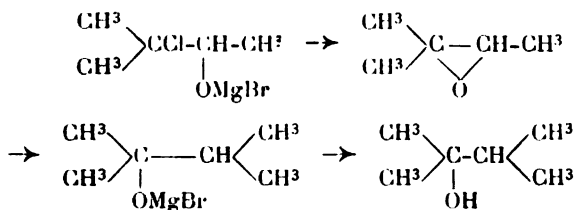
On mélange en refroidissant 800^{cc} d'eau oxygénée à 2^{gr}, 5H²O²0,0, 400 cc. d'ac. SO⁴H² de $d=1.84$ et au mélange refroidi on ajoute 40 cc. de méthyléthylcétone. Le superoxyde formé se rassemble à la surface. C'est un liquide huileux, d'odeur agréable, stable à la temp. ord., mais explosif quand on le chauffe au-dessus de 100°, $d_{15}=1.042$. On peut le distiller sous pression réduite en présence d'eau, la température de la vapeur mixte est constante : 48° sous 80 mm, 56° sous 130 mm. L'hydrogène naissant transforme ce superoxyde en méthyléthylcétone. L'acide sulfurique concentré réagit avec explosion; l'ac. sulfurique étendu donne à froid un mél. de méthyléthylcétone et de méthylacétol. Le brome donne la tétrabromométhyléthylcétone CH³Br-CO-CH²-CBr³ f. à 50°.

R. MARQUIS.

Synthèses diverses du diméthylisopropylcarbinol



Louis HENRY (*C. R.*, t. 144, p. 308; 11.2.1907. — I. Le diméthylisopropylcarbinol prend naissance dans l'action de l'aldéhyde α -chlorisobutyrique $(\text{CH}^3)_2 = \text{CCl} - \text{CHO}$ sur CH^3MgBr . L'auteur interprète cette réaction de la façon suivante :



Cette interprétation est appuyée par les faits suivants: 1° Lorsque la formation d'oxyde n'est plus possible, à cause de l'absence du groupement $\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ | \\ \text{OMgBr} \end{array}$, le complexe $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 > \text{CCl}- \end{array}$ persiste dans le

composé obtenu. C'est ce qui arrive quand on fait réagir sur MgBrCH^3 le dér. chlorisobutylique de l'ald. chlorisobutyrique $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 > \text{CCl} - \text{CH} < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ | \\ \text{OC}^4\text{H}_9 \end{array} \end{array}$. On obtient dans ce cas un éther chloré $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 > \text{CCl} - \text{CH} - \text{CH}^3 \\ | \\ \text{OC}^4\text{H}_9 \end{array}$ bouillant à 178°-179° sous 779 mm. (quand on

opère de façon à être toujours en présence d'un excès de magnésien, on obtient un éther non saturé $(\text{CH}^3)_2 = \text{C} = \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{OC}^4\text{H}_9 \end{array}$ bouillant à 162°-164°). 2° L'oxyde de triméthyléthylène tout préparé réagit facilement sur CH^3MgBr en donnant le diméthylisopropylcarbinol.

II. La monochlorhydrine anylénique $(\text{CH}^3)_2 = \text{CCl} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}^3$ réagit sur CH^3MgBr en donnant non pas l'alcool pinacolique secondaire comme on pourrait le croire, mais le diméthylisopropylcarbinol. La réaction est analogue à la précédente, puisqu'il se forme

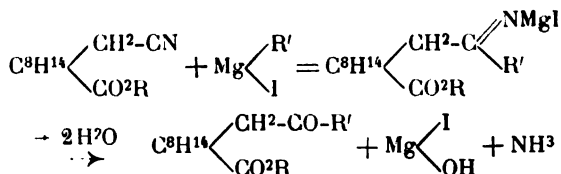
d'abord le composé $(\text{CH}^3)_2 = \text{CCl} - \text{CH} - \text{CH}^3$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{OMgBr} \end{array}$

III. L'auteur revient sur l'action de CH^3MgBr sur le chlorisobutyrate d'éthyle, indiquée par lui précédemment (*Bull.* t. 36, p. 1048) et conduisant au pentaméthyléthanol. Il pense que le mécanisme de cette action est analogue à celui des réactions précédentes et qu'il se forme intermédiairement l'oxyde de tétramé-

thyléthylène. Il se propose de vérifier cette hypothèse en faisant réagir directement cet oxyde sur le bromure de méthylmagnésium.

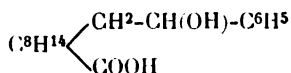
R. MARQUIS.

Préparation des éthers acylcampholiques et sur un nouveau mode de formation de l'acide phényloxyhomocampholique; A. HALLER et Charles WEIMANN (*C. R.*, t. 144, p. 297; 11.2.1907), — Les éthers cyanocampholiques réagissent sur les composés organo-magnésiens par leur fonction nitrile seulement, conduisant ainsi à des éthers acylcampholiques :



Ces éthers sont difficilement saponifiables.

Acétylcampholate de méthyle $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{cases} \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{cases}$. — Huile bouillant à 190° sous 50 mm.; $[\alpha]_D = +73^\circ, 29$. La *semicarbazone* crist. en aig. f. à 251°. — *Propionylcampholate d'éthyle*. Huile bouillant à 198° sous 25 mm; la *semicarbazone* crist. en aig. (alcool) f. à 180°, 5. — *Benzoylcampholate de méthyle*. Paillettes (éth. de pétrole) f. à 71°; *semicarbazone* f. à 222°. — *Benzoylcampholate d'éthyle*. — F. à 48°-49°; éb. à 225° sous 15 mm.; *semicarbazone*, f. à 180°. — *Acide benzoylcampholique*. Aig. f. à 163°; $[\alpha]_D = +69^\circ, 28$ dans l'alcool méthylique; sa *semicarbazone*, f. à 210° (déc.). — *Ac. phényloxyhomocampholique*



Il résulte de la réduction de l'ac. benzoylcampholique par l'amalgame de Na à 3 0/0. Il f. à 200°-202° et est identique à l'acide préparé autrefois par MM. Haller et Minguin à partir du benzylidène-camphre ce qui démontre l'exactitude de la formule attribuée primitivement à cet acide.

R. MARQUIS.

Sur une nouvelle méthode de dosage des halogènes dans les composés organiques, au moyen des métaux ammoniums; E. CHABLAY (*C. R.*, t. 144, p. 203; 28.1.1907). — Quand on traite par le sodammonium ou le potassammonium un composé organique

quelconque contenant un ou plusieurs atomes d'halogène, celui-ci est transformé totalement en sel haloïde. Sur ce principe, l'auteur a institué une méthode de dosage dont il donne le détail et la justification par l'analyse de composés bien connus. R. MARQUIS.

Sur les substances actives du *Tephrosia Vogelii*; M. HANRIOT (*C. R.*, t. 144, p. 150; 21.1.1907). — Le *Tephrosia Vogelii*, objet de cette étude, provenait des îles Comores. Des feuilles séchées à l'ombre, l'auteur a isolé deux principes définis. L'un, le *téphrosal* $C^{10}H^{16}O$ est un liquide odorant qui commence à distiller dans le vide vers 60° ($H=0.02$), mais dont la majeure partie passe plus haut sans point d'ébullition fixe. Ce corps est un peu sol. dans l'eau, plus sol. dans l'alcool et surtout dans l'éther, le benzène, le chloroforme. Sa sol. aqueuse réduit à froid la sol. ammoniacale d'Ag et la liqueur cupropotassique, elle recolore la fuchsine décolorée par SO^2 . Malgré ces caractères aldéhydiques, le *téphrosal* n'a pas donné de comb. définies avec la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, la phénylsemicarbazide.

L'autre principe, la *téphrosine* crist. en prismes f. à 187° , elle est distillable dans le vide. Elle est presque insol. dans l'eau, peu dans l'alcool (0,542 0/0 à 19° , 3,89 0/0 à l'éb.; en poids), plus sol. dans l'acétone (6,02 0/0 à $18^{\circ},5$) et surtout dans le chloroforme (8,6 0/0 à $18^{\circ},5$); elle est un peu sol. dans la glycérine. La *téphrosine* a pour formule $C^{31}H^{26}O^{10}$. C'est un corps neutre, non réducteur, ne donnant pas de glucose par l'hydrolyse. Oxydée par NO^3H elle donne de l'ac. oxalique. Traitée par Br en sol. chloroformique elle donne un produit d'addition f. à 133° . R. MARQUIS.

Le fluor dans les eaux minérales; P. CARLE (*C. R.*, t. 144, p. 37 et 201; 7 et 28.1.1907). — L'auteur a examiné au point de vue du fluor et par une méthode dont il donne le détail, 93 échantillons d'eaux minérales naturelles, parmi lesquelles l'eau de mer. La présence du fluor est à peu près générale (4 ou 5 résultats négatifs seulement).

La dose moyenne de fluor est de $0^{sr},007$ par litre. Cette moyenne s'abaisse à $0^{sr},005$ si l'on exclut les eaux bicarbonatées alcalines et certaines eaux sulfureuses.

Le degré d'alcalinité de l'eau paraît être en rapport avec la teneur en fluor (Vichy : pour 11 sources la moyenne est de $0^{sr},015$ de fluor par litre).

Pour les eaux sulfureuses la teneur est variable.

L'eau de mer contient $0^{sr},012$ par litre.

R. MARQUIS.

Sur l'absorption des rayons ultra-violet par l'hématine ; Ch. DHÉRE (*C. R. Soc. biol.*, 22 décembre 1906, p. 656). — Le spectre d'une solution d'hématine à 1 p. 10000 présente, sous l'épaisseur de 1 mm., une bande d'absorption dont le milieu tombe, soit dans la portion terminale du violet (solution alcoolique acide), soit dans la portion initiale de l'ultra-violet (solution aqueuse alcaline). A mesure que l'épaisseur augmente, la bande s'élargit, mais non pas symétriquement, l'absorption portant davantage sur les rayons les plus réfringibles. La transparence, pour les radiations ultra-violettes, moyennes et extrêmes, est relativement considérable. Tout l'ultra-violet est intercepté seulement quand l'épaisseur atteint 9 mm. environ.

ARTHUS.

Sur l'absorption des rayons violets et ultra-violet par l'oxyhémoglobine ; Ch. DHÉRE (*C. R. Soc. biol.*, 29 décembre 1906, p. 718). — L'auteur décrit le spectre d'absorption ultra-violet de l'oxyhémoglobine, examinée, sous une épaisseur de 2 à 26 mm., en solution aqueuse à 0,774 p. 1000.

Il montre que ce spectre résulte de la combinaison des spectres de l'hématine et de la globine, qui sont, comme on sait, les deux substances constituant de l'oxyhémoglobine.

ARTHUS.

De l'élimination de sulfo-conjugués consécutive à l'absorption de certaines couleurs d'aniline ; J. GAUTRELET et GRAVELLAT (*C. R. Soc. biol.*, 8 janvier 1907, p. 96). — L'absorption par le lapin ou par l'homme de quelques centigrammes de bleu marine est suivi de l'apparition d'un chromogène indoxylrique dans les urines.

ARTHUS.

Nouvelle réaction de l'inosite ; G. DENIGÈS (*C. R. Soc. biol.*, 8 janvier 1907, p. 104). — Dans un tube à essai, on introduit 0^{re},05 d'inosite solide ou dissoute dans 1 cc. d'eau. On ajoute 1 cc. d'acide azotique ($D = 1,39$) et on chauffe à l'ébullition, dans l'air chaud surmontant une flamme de brûleur. On agite constamment et on continue l'ébullition jusqu'à ce que quelques parcelles solides, provenant d'une dessiccation partielle, se déposent sur les parois du fond du tube. A ce moment, on insuffle fortement de l'air dans le tube pour balayer les vapeurs internes, favoriser la dessiccation et éviter la surchauffe. On continue ainsi jusqu'à dessiccation sensiblement complète, se manifestant par la présence d'une masse blanche, boursouflée.

On verse alors 5 cc. d'eau dans le tube, et, après refroidissement

complet, on ajoute 2 gouttes de lessive des savonniers, et on mélange en secouant légèrement le récipient. Le liquide prend aussitôt une coloration jaune, due à la formation de rhodizonate sodique. On ajoute encore 5 gouttes d'une solution récente de nitroprussiate de soude à 10 0/0, puis, après agitation légère, environ 1/2 cc. d'ac. acétique. Il se forme aussitôt une belle coloration bleue, se dégradant assez rapidement vers le sépia, pour devenir bientôt rouge. Ce dernier liquide, fortement agité à plusieurs reprises prend à son tour, mais lentement, une teinte bleue, suivie tardivement d'un précipité de même couleur. ARTHUS.

Essai de différenciation des albumines du sérum chez les animaux de même espèce, mais de races différentes ; G. LI-NOSSIER et G. H. LEMOINE (*C. R. Soc. biol.*, 12 janvier 1907, p. 4). — La spécificité des sérums précipitants n'est pas absolue, le sérum d'un animal préparé par injections répétées du sérum d'un animal d'une autre espèce ne devient pas seulement précipitant pour le sérum de l'espèce considérée, mais encore pour des sérums d'espèces voisines et quelquefois même de quelques espèces éloignées. Mais, dans tous les cas, l'action précipitante est beaucoup plus intense pour l'espèce de sérum ayant servi à la préparation de l'animal fournisseur de sérum précipitant.

Pour comparer les effets précipitants d'un sérum précipitant sur divers sérums, les auteurs ont recours aux 3 procédés suivants :

1° Comparaison de l'abondance des précipités provoqués par une même dose de sérum précipitant dans la même quantité de divers sérums également dilués ;

2° Mesure dans des solutions très diluées du temps nécessaire à l'apparition d'un trouble appréciable ;

3° Recherche pour chaque sérum de la limite de dilution au-dessous de laquelle la réaction précipitante cesse d'être perceptible.

En comparant les sérums d'animaux de races différentes d'une même espèce (bœuf, homme), les auteurs n'ont pu noter aucune différence dans leur précipitabilité par un sérum précipitant, obtenu en injectant au lapin du sérum ou du liquide d'ascite d'une race déterminée. ARTHUS.

Technique de dosage du fer dans les tissus ; B. MOREAU A. MOREL, CL. GAUTIER (*C. R. Soc. biol.*, 19 janvier 1907, p. 61). — On calcine la matière dans une capsule de platine avec

son poids de nitrate de potasse pur 8 p., carbonate de potasse pur anhydre 1 p., carbonate de soude pur anhydre 1 p. A la température de fusion de ces sels, la matière organique est totalement détruite, le fer passe en totalité à l'état de sesquioxyde et de carbonate, insolubles dans l'eau. On sépare ces composés par filtration ou centrifugation, on les lave à l'eau et on les dissout dans HCl.

La solution chlorhydrique est additionnée d'ammoniaque jusqu'à alcalinité faible, puis d'ac. acétique jusqu'à réaction acide et redissolution des flocons ferrugineux, enfin de réactif de Jolles (nitroso β -naphtol chimiquement 1 gr. pur, ac. acétique glacial étendu de son vol. d'eau 100 cc.), à raison de 2 cc. de réactif pour 0^{sr},0001 de fer. On attend 12 heures que le précipité noir qui se forme lentement soit déposé, on sépare le précipité par décantation après centrifugation, ou par filtration. On lave à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage s'écoule incolore. On sèche à 105° à poids constant.

Pour la pesée de petites quantités, on dissout sur le filtre le précipité de nitroso-naphtolate de fer dans l'alcool bouillant ; on reçoit cette dissolution dans un vase taré ; on évapore l'alcool ; on sèche et on pèse. Le poids de précipité multiplié par 0^{sr},0979 donne le poids de fer.

Cette méthode permet de doser à 5 0/0 près le fer dans 1 cc. de sang de mammifère.

ARTHUS.

Les sulfo-éthers dans l'ictère par rétention ; Henri LABBÉ et G. VITRY (*C. R. Soc. biol.*, 2 février 1907, p. 184). — Chez un malade qui présenta à plusieurs reprises de l'ictère par rétention biliaire, les auteurs de cette note ont dosé les sulfo-éthers urinaires. L'alimentation constante comportait 2 litres de lait par jour. Les quantités de sulfo-éthers urinaires ont été : 1° pendant les crises d'ictère 0^{sr},22 ; 0^{sr},26 ; et 0^{sr},26 par jour ; 2° dans l'intervalle de ces crises 0^{sr},18 ; 0^{sr},22 et 0^{sr},15.

Donc, toutes les fois qu'il y a rétention biliaire, il y a augmentation notable des sulfo-éthers urinaires.

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 AVRIL 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Est nommé membre non résident :

M. Georges CALLIAS, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, 1, rue des Tournelles.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. MÉNIER (Henri), industriel, 8, rue Alfred-de-Vigny, à Paris, présenté par MM. HALLER et BÉHAL ;

M. COURROUX, au laboratoire de M. Béhal à l'Ecole de Pharmacie, à Paris, présenté par MM. SOMMELET et BÉHAL ;

M. HASENFRATZ (Victor), préparateur de chimie au Muséum d'histoire naturelle, 53, rue Vallier, à Levallois-Perret (Seine), présenté par MM. ARNAUD et L. BOURGEOIS.

Est proposé pour être membre non résident :

M. RILLIET, rue du Sommerard, à Paris, présenté par MM. HALLER et BOUVEAULT.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Un ouvrage de M. Duchemin, intitulé : *La dénaturation de l'alcool en France et dans les principaux pays de l'Europe* ;

Une thèse de M. Godchot, intitulée : *Contribution à l'étude des hydrures d'anthracène et de leurs dérivés* ;

M. HENRI MOISSAN, *Commemorazione, letta del Socia*, par Julio Guareschi.

M. MDIVANI a déposé un pli cacheté, à la date du 25 mars 1907.

SOC. CHIM., 4^e SÉR., T. I, 1907. — Mémoires.

33

M. LEMOULT a déposé un pli cacheté, à la date du 24 avril 1907.

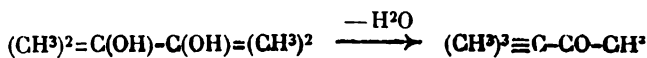
M. LE PRÉSIDENT annonce qu'à l'occasion des expositions de Saint-Louis et de Liège :

M. Delépine a été nommé officier de l'instruction publique ;

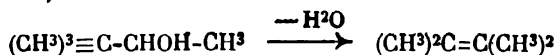
MM. Bougault, Fourneau, Hollard, Sommelet et Wahl ont été nommés officiers d'académie.

M. le Président rappelle que les membres de la Société qui veulent exposer doivent prévenir, le plus rapidement possible, M. le secrétaire général.

M. TIFFENEAU étudie le mécanisme des *transpositions pinacoliques* (passage du type tétrasubstitué symétr. au type dissym.)

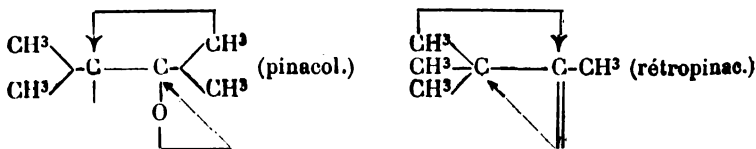


et des transpositions appelées par lui *rétopinacoliques* (retour au type symétr.)



Ces réactions ne s'accomplissent ni par formation d'oxydes d'éthylènes, ni par cyclisation (tri-ou tétraméthylénisation). Il faut rejeter également l'hypothèse d'un échange qui précéderait (affinité prédisposante) l'action spécifique du réactif déshydratant.

Il faut admettre, au contraire, que la déshydratation précède et provoque la migration, d'où les structures intermédiaires suivantes :

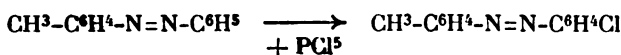


Outre que ces schémas expriment aux dépens de quels éléments s'est produite l'élimination d'eau, ils représentent d'une façon très saisissante comment s'effectue l'échange des affinités au cours de ces réactions.

M. Tiffeneau ne partage donc pas l'avis de M. Freundler (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 216), qui « souhaite voir renoncer au plus tôt à schématiser les *produits intermédiaires* » ; au surplus, il conteste la transposition moléculaire annoncée par cet auteur (*loco*

citato, p. 212), puisque la structure, avant la prétendue transposition, n'est pas déterminée par lui expérimentalement, et qu'il ne s'agit là que d'un *produit intermédiaire* imaginé d'après des analogies très éloignées.

Les analogies les plus proches montrent, au contraire, qu'il y aurait simple fixation de chlore, sans transposition, comme dans l'exemple de Paganini (*D. ch. G.*, t. 24, p. 365) :



M. DELÉPINE expose le résultat de ses recherches sur les produits de condensation de l'aldéhyde d'ammoniaque.

M. NICOLARDOT décrit le procédé qui lui permet de doser exactement l'eau dans les cuirs.

Dans une seconde communication, il fait l'historique de l'origine des mots *beryllium* et *glucinium*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 22 FÉVRIER 1907.

Présidence de M. BARRAL.

M. le Président annonce à la Société le décès de M. Moissan; il adresse à la mémoire de l'illustre chimiste un souvenir douloureusement ému.

M. E. BARRAL a trouvé, dans un foudre inutilisé depuis environ vingt-cinq ans, des cristaux très purs et très brillants de bicarbonate de potassium, tapissant toute la surface intérieure, très volumineux à la partie la plus déclive. Sous l'influence des moisissures, *penicillium glaucum*, *aspergillus niger*, etc., le bitartrate de potassium a été totalement oxydé et transformé en bicarbonate de potassium. Il n'y avait plus trace d'acide tartrique, ni d'autres acides, la matière colorante du vin était complètement insolubilisée.

M. E. BARRAL donne une nouvelle réaction colorée de l'hydroquinone. En mettant une ou deux gouttes d'hypobromite de sodium

en contact avec une ou deux gouttes d'une solution assez concentrée d'hydroquinone, ou mieux avec le résidu de l'évaporation, il se développe une magnifique coloration d'un bleu indigo intense, virant assez rapidement au vert, puis au brun. En ajoutant encore goutte à goutte de l'hypobromite, la coloration diminue, puis il se fait un précipité jaune brun devenant jaune clair. Si l'hydroquinone est en cristaux, ceux-ci se colorent par l'hypobromite en bleu indigo presque noir.

La pyrocatéchine produit avec l'hypobromite une coloration verte très fugace; la résorcine une teinte violacée très fugace.

M. R. BOULUD qui a utilisé, au laboratoire de M. le professeur Lépine, la méthode de MM. Bierry et Fortier (*Société de biologie*, 1902) pour l'extraction du sucre du sang à l'aide du nitrate acide de mercure, propose de substituer l'acétate mercurique au nitrate.

Le nitrate acide de mercure ainsi qu'il l'a signalé avec M. Lépine (*Revue de médecine*, 1901) peut en effet détruire du sucre, surtout, pendant le chauffage à 120°, en présence d'acide tartrique (R. Boulud, *Société chimique*, 1903) par suite d'un assez fort dégagement de vapeurs nitreuses, ainsi que l'a montré récemment M. Porcher.

Il a, en outre, apporté à la méthode, quelques modifications de détail, que l'on trouvera dans un mémoire qu'il adresse à la Société.

MM. DOYON, Cl. GAUTIER et A. MOREL ont étudié la lipolyse dans le sang (influence de l'alimentation; comparaison des méthodes de dosage de l'extrait éthéré).

I. — L'extrait éthéré diminue dans le sang conservé aseptiquement à l'étuve. Nous avons recherché :

- 1° L'importance de la diminution de l'extrait éthéré suivant la méthode d'extraction employée;
- 2° L'influence des conditions d'alimentation du sujet en expérience et notamment l'influence de l'inanition.

II. — Nos expériences ont été faites sur le chien. Le sang, prélevé dans une carotide, était défibriné, puis réparti en quantités égales — 30 cc. à 50 cc. — dans une série de ballons. Une partie des échantillons était soumise tout de suite à l'analyse, une autre après un séjour à l'étuve. Nous ne publions que les résultats donnés par des échantillons absolument dépourvus de microbes.

L'extrait éthéré a été obtenu par les trois procédés classiques suivants :

1° Épuisement à l'éther anhydre du sang, d'abord liquide, puis desséché et broyé avec du sable;

2° Traitement du sang à l'alcool fort froid; évaporation de la solution alcoolique; épuisement du résidu et du coagulum par l'éther anhydre;

3° Épuisement du sang à l'alcool bouillant; évaporation de la solution alcoolique; épuisement du résidu et du coagulum par l'éther anhydre.

III. — Les substances qui disparaissent par le séjour prolongé à l'étuve sont les substances solubles d'emblée dans l'éther. Celles qui nécessitent pour se dissoudre dans l'éther un traitement préalable prolongé du sang, par l'alcool bouillant, augmentent.

Extrait éthéré pour 1,000 grammes de sang.

Méthodes employées.	Chien au régime ordinaire.		Chien au régime ordinaire.		Chien au régime ordinaire.	
	Témoin.	Après 124 heures à l'étuve.	Témoin.	Après 124 heures à l'étuve.	Témoin.	Après 152 heures à l'étuve.
N° 1.						
Éther seul.....	2,07	0,098	1,15	0,44	2,92	0,69
N° 2.						
Alcool froid.....	5,24	3,10	4,15	3,33	7,54	4,53
N° 3.						
Alcool bouillant.	8,29	11,11	5,86	11,3	9,80	13,90

MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ, qui avaient déjà signalé la propriété que possède la quinone de rendre la gélatine insoluble dans l'eau chaude, ont déterminé les meilleures conditions de cette insolubilisation. La plus petite quantité de quinone, nécessaire pour insolubiliser complètement un poids déterminé de gélatine en solution, ne varie pas sensiblement avec la concentration de cette solution. Elle est d'environ 1 gr. pour 100 gr. de gélatine sèche.

Dans l'insolubilisation de la gélatine en feuilles, on peut obtenir l'insolubilisation de 20 gr. de gélatine après douze heures environ vers 15° avec un litre de solution de quinone au millième. La durée de l'insolubilisation diminue beaucoup avec la concentration de la solution de quinone. Pour déterminer la composition de la gélatine ainsi insolubilisée, MM. Lumière et Seyewetz ont cherché à régénérer la gélatine et la quinone en traitant la gélatine

quinonisée par les acides, les carbonates alcalins et les alcalis caustiques à des degrés de concentration variables. Ils n'ont pu obtenir dans aucun cas cette décomposition et sont arrivés seulement à désorganiser la gélatine. La détermination de la composition centésimale de la gélatine insolubilisée par des solutions de quinone à des degrés de concentration variables leur a donné des résultats sensiblement identiques entre eux. Ces résultats diffèrent du reste peu de ceux qu'ils ont obtenus avec la gélatine initiale et ne permettent de tirer aucune conclusion précise sur la teneur approximative en quinone de la gélatine quinonisée.

MM. Lumière et Seyewetz ont étudié les principales propriétés de la gélatine quinonisée; c'est un composé brun clair d'une grande stabilité à l'eau bouillante et qui résiste assez bien aux acides, aux alcalis caustiques et carbonatés.

MM. SEYEWETZ et NOEL ont commencé l'étude de l'action réductrice de l'hydrosulfite de soude sur les composés diazoïques et leurs dérivés nitrés. Bien que cette étude soit très incomplète, ils en indiquent les premiers résultats, car Grandmougin vient de publier dans le dernier numéro des *Berichte* (*Berichte der deutsch. chemisch. Gesellsch.*, t. 40, p. 422) une note sur la réduction des sels de diazobenzène par l'hydrosulfite de soude dans laquelle il indique qu'il a obtenu comme produits de cette réduction, la diazobenzolimide, le phénylbenzolsulfazide $C^6H^5NH-NH-SO^2-C^6H^5$ et le phénylhydrazine sulfonate de sodium, ce dernier avec un rendement de 70 gr. pour 93 gr. d'aniline.

MM. Seyewetz et Noël opèrent du reste dans des conditions qui diffèrent notablement de celles indiquées par Grandmougin et obtiennent avec une quantité beaucoup plus faible d'hydrosulfite un rendement notablement plus fort en phénylhydrazine-sulfonate de sodium (105 gr. au lieu de 90 gr.). Par contre, ils n'obtiennent que de très petites quantités de diazobenzolimide et de phénylbenzolsulfazide.

Grandmougin a ajouté peu à peu le dérivé diazoïque refroidi dans l'hydrosulfite en suspension dans l'eau, tandis que MM. Seyewetz et Noël ont conduit cette réduction comme celle que l'un deux a indiquée pour transformer le groupe $-NO^2$ en $-NH-SO^2Na$.

Ils forment le chlorure diazoïque à partir de 93 gr. d'aniline et 1 litre d'eau, neutralisent la solution diazoïque refroidie par le carbonate de soude puis ajoutent 50 gr. de phosphate tribasique de soude, qui stabilise l'hydrosulfite de soude. Ils additionnent ensuite la solution froide de 200 gr. d'hydrosulfite de soude en

poudre qui se dissout dans le liquide. La liqueur primitivement rouge se décolore peu à peu et il se forme une petite quantité d'un produit solide brun duquel on peut extraire en petite quantité la diazobenzolimide et le phénylbenzolsulfazide par le procédé indiqué par Grandmougin. Le liquide laisse cristalliser par refroidissement la phénylhydrazine sulfonate de sodium (105 gr.) qui donne le chlorhydrate de phénylhydrazine par l'acide chlorhydrique.

MM. Seyewetz et Noël ont appliqué cette même réaction à l'orthodiazotoluène et ont obtenu avec un bon rendement l'orthotolylhydrazine sulfonate de sodium.

Ils se proposent d'appliquer la réaction aux divers homologues du diazobenzène et à leurs dérivés de substitution ainsi qu'à la préparation des dihydrazines dérivées du tétrazodiphényle, de ses homologues et de leurs produits de substitution.

Ils ont également entrepris l'étude de la réduction (par l'hydrosulfite de soude et le phosphate tribasique de soude) des dérivés nitrodiazoïques de façon à obtenir les aminohydrazines $R \begin{smallmatrix} \text{NH-NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$

en passant par le composé intermédiaire suivant $R \begin{smallmatrix} \text{NH-NH-SO}^3\text{Na} \\ \text{NH-SO}^3\text{Na} \end{smallmatrix}$

le groupement nitré s'étant transformé en groupe sulfaminé d'après la réaction que l'un d'eux a déjà indiquée pour les carbures mononitrés et les deux groupes $\text{-NH-SO}^3\text{Na}$ se transformant en $\text{-NH}^2(\text{HCl})$ par l'action de l'acide chlorhydrique.

MM. Seyewetz et Noël communiqueront prochainement les résultats de ces études.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 22 MARS 1907.

Présidence de M. SISLEY.

M. SISLEY communique les résultats de ses expériences sur les diverses méthodes de dosage de la charge des soies.

Il examine successivement les divers procédés et montre que, si certains donnent des résultats exacts dans des cas particuliers, il n'est qu'un procédé qui permette de doser sûrement et dans tous les cas la charge d'un échantillon quelconque : c'est le

procédé de dosage de la charge par détermination de l'azote de la fibroïne.

M. Sisley décrit la méthode qu'il emploie. Cette méthode, qui est un perfectionnement de celle de Steiger et Grünberg, se résume ainsi :

Un échantillon pesant de 1 à 2 gr. est traité de la façon suivante :

1° Bain d'acide acétique bouillant à 25 0/0 pendant 10 minutes, rinçage à l'eau distillée ;

2° Bain de phosphate trisodique cristallisé à 3 0/0 à la température de 50° centigrades pendant 10 minutes, rinçage à l'eau distillée (opération nécessaire pour les soies noires seulement) ;

3° Décreusage au savon à 3 0/0 additionné de 0.2 0/0 de Na_2CO_3 pendant 20 minutes à l'ébullition ;

4° Répéter une deuxième fois cette opération si cela est nécessaire, rincer à l'eau distillée et sécher l'échantillon ;

5° Procéder à l'attaque de la soie par la méthode Kjeihdhal-Sisley (attaque avec 20 cc. H_2SO_4 , 10 gr. K_2SO_4 et 0^{gr},5 de CuSO_4). Ce procédé permet de brûler complètement de 1 à 2 gr. de soie en 20 à 30 minutes, ce qui ne peut s'obtenir par aucun autre procédé ;

6° Procéder à la distillation et au titrage de l'ammoniaque.

M. Sisley adopte, pour la fibroïne séchée, une teneur en azote de 18.40 0/0, et pour la soie décreusée dans son état hygrométrique normal, 10 0/0 d'eau, la teneur en azote de 16.56 0/0. Lorsque la perte au décreusage de la soie n'est pas connue, on calcule sur une perte moyenne de 25 0/0.

MM. A. MOREL et O. MONOD ont effectué des expériences de contrôle pour comparer la valeur des différentes méthodes de dosage de l'urée. En combinant diverses techniques déjà connues, ils sont arrivés à concilier une très grande correction avec une grande rapidité dans le dosage de l'urée de l'urine.

a) La défécation de l'urine, absolument indispensable, et habituellement négligée comme trop compliquée, peut être effectuée très correctement en quelques minutes en ajoutant à 5 cc. d'urine exactement mesurés à la pipette, et placés dans un tube de centrifuge à main, 5 cc. grossièrement mesurés du mélange :

Acide phosphotungstique pur.....	10 gr.
SO_4H^2 concentré.....	10 c. c.
Eau distillée	Q. S. pour 100 cc.

Il suffit de centrifuger, de décantier le liquide qui se sépare très rapidement, et dont le trouble qui se produit ensuite n'a aucune importance ; puis de laver le précipité agité dans le tube avec 2 à 3 cc. du mélange acide, de centrifuger et de redécantier.

b) Le dosage de l'urée par n'importe quel procédé, à l'hypobromite (N mesuré), au Millon (N et CO_2 pesés, ou CO_2 seul pesé), par hydratation à température élevée (dosage de NH_3), peut s'effectuer sur le liquide déféqué sans qu'il soit besoin d'éliminer le déféquant en excès. Cette constatation, confirmant les expériences de Moreigne, est très importante, puisqu'elle permet une simplification très considérable ; l'élimination du déféquant complique, en effet, beaucoup la méthode citée partout comme la meilleure (méthode de Pflüger).

c) Le procédé de dosage de l'urée dans ce liquide déféqué, qui est à la fois le plus sûr, le plus exact, et aussi le plus simple, consiste dans la pesée de CO_2 dégagé par l'action directe du réactif de Millon sur le liquide décanté, en recueillant CO_2 , desséché et privé de vapeurs nitreuses par son passage dans un barboteur à CO_2 , dans un appareil à doser CO_2 d'analyse organique.

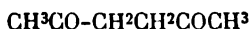
Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 26 AVRIL 1907.

Présidence de M. HERISSON-LAPARRE, président.

MM. SABATIER et MAILHE ont appliqué la méthode générale d'hydrogénation par le nickel divisé aux dicétones. Ces composés se comportent différemment suivant leur nature. Les dicétones α , et en particulier le *diacétyle*, se changent vers 140° en un mélange de l'alcool cétone $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ bouillant à 140° , et du diol $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$. Le premier réduit instantanément à froid la liqueur de Fehling et donne nettement la réaction de Legal. — Les dicétones β se scindent en deux groupes CH_3CO et $\text{RCH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2$, qui s'hydrogènent et donnent d'une part l'aldéhyde CH_3COH et l'acétone $\text{RCH}_2\text{COCH}_3$ par fixation d'hydrogène et d'autre part leurs alcools correspondants. L'acétylacétone $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ a fourni à 180° , CH_3COH et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, et

aussi CH^3COCH^3 et $\text{CH}^3\text{CHOHCH}^3$. Pourtant $1/3$ du produit n'a pas été scindé; il a subi une hydrogénation régulière, fournissant l'alcool cétone $\text{CH}^3\text{CO-CH}^3\text{CHOHCH}^3$ dont la phénylhydrazone fond à 93° . La méthyl 3 acétylacétone a été au contraire complètement dédoublée. Une dicétone γ , l'acétonylacétone



a fourni une réaction différente. Tout l'oxygène est parti sous forme d'eau et on a obtenu un carbure bouillant vers 80° . Ce n'est ni un carbure forménique, ni un carbure éthylnique; c'est probablement un carbure cyclique dont l'étude est poursuivie.

MM. Sabatier et Mailhe ont hydrogéné les anhydrides en présence du nickel divisé. A 180° , l'anhydride acétique se change en un mélange d'éthanal et d'éthanoïque par rupture de la chaîne; en même temps il se forme une certaine dose ($1/8$ environ) d'éther acétique dû à l'action de l'acide formé sur l'alcool provenant de l'hydrogénation de l'éthanal. L'étude des autres anhydrides est continuée.

MM. Sabatier et Mailhe ont essayé d'hydrogéner la pyridine par l'hydrogène en présence du nickel divisé. A des températures ayant varié de 130 à 250° , la pyridine ne subit aucune hydrogénation régulière. Vers 180° , il y a simplement formation d'une amine aliphatique, l'amylamine; mais $1/100$ de la pyridine subit cette transformation sans aucune production de pipéridine. Cette réaction négative d'hydrogénation s'explique par l'action destructive qu'exerce le nickel sur la pipéridine à $230 - 250^\circ$. Elle se dédouble en pyridine et hydrogène. C'est là, probablement, la cause de l'insuccès que les auteurs ont eu dans l'hydrogénation de la pyridine.

M. Jos précise les conditions de milieu favorables à l'oxydation spontanée de l'hydrate de cobalt. Un excès d'alcali ne suffit pas à provoquer une oxydation rapide; il faut encore la présence de certains composés organiques convenablement choisis qui paraissent former des complexes avec le cobalt trivalent. L'acide tartrique convient très bien à cet effet. D'autres acides alcools peuvent le remplacer, ou des alcools polyvalents (comme la mannite).

Toutefois un classement de ces corps au point de vue de cette action spéciale serait encore prématuré.

La formule d'oxydation a été établie en variant les conditions de telle sorte qu'on atteignit un maximum d'oxygène retenu par le cobalt. Pour cela il convient d'ajouter à la liqueur une certaine

quantité de glycérine qui semble protéger le produit obtenu contre l'action réductrice du milieu. De plus il est nécessaire de dépasser une certaine dose d'alcali. Dans ces conditions on peut porter la totalité du cobalt à l'état cobaltique et l'on vérifie que la masse totale d'oxygène gazeux absorbé est à peu près double de la masse retenue par le cobalt. Tout se passe donc comme s'il se formait un oxyde primaire CoO^2 qui cède à l'accepteur organique la moitié de son oxygène. On a essayé aussi l'action de H^2O^2 , mais on n'a pu obtenir qu'une oxydation partielle du cobalt.

Les mêmes solutions cobalteuses absorbent avidement le gaz NO , sans résidu. Le résultat est une oxydation du cobalt qui passe à l'état cobaltique et une hydrogénation de l'azote qui passe, au moins en partie, à l'état d'ammoniaque.

Toutes ces propriétés se retrouvent dans l'étude des liqueurs alcalines de manganèse. Seulement leur oxydation par l'air est beaucoup plus rapide que dans le cas du cobalt, tandis que leur oxydation par le nitrosyle est plus lente. Le produit obtenu (correspondant à Mn^2O^3) est plus stable.

En ajoutant à ces solutions de manganèse ou de cobalt un grand excès d'un accepteur (comme le glucose) capable de réduire le composé manganique ou cobaltique, on peut réaliser soit la fixation presque indéfinie de l'oxygène, soit la transformation presque indéfinie du nitrosyle.

MM. ALOY et AUBER exposent les résultats de leurs recherches sur la préparation des sels uraneux. Ils ont obtenu le sulfate, le phosphate, l'arséniate et l'oxalate en faisant agir sur les sels uraniques correspondants les hydrosulfites alcalins, soit en poudre, soit en solution. Les auteurs font connaître en outre un procédé de recherche de traces de composé uranique dans les composés uraneux; il suffit d'éclairer le mélange avec l'arc électrique à travers un verre violet pour provoquer une vive fluorescence des parties uraniques.

M. DE REY-PAILHADE annonce qu'il a examiné le foie de cheval au point de vue de l'albumine à hydrogène philothionique.

Le foie haché finement est traité à la température du laboratoire, pendant 1 jour par 4 fois son poids d'eau; on obtient une liqueur restant opalescente, même après plusieurs filtrations. Ce filtrat chauffé donne un abondant coagulum, qui, essayé avec le soufre, donne de l'hydrogène sulfuré.

Le tissu hépatique cède donc du philothion à l'eau, comme le muscle strié.

Le filtrat opalescent traité par l'acide salicylique à raison de 1 pour 1000 donne un précipité. Une filtration fournit une liqueur limpide, qui, neutralisée, puis chauffée, donne un coagulum actif vis-à-vis du soufre.

Après 2 jours de lavage par décantation, on obtient une liqueur ne contenant plus qu'une petite quantité d'albumine inactive sur le soufre; le tissu est lui-même sans action sur le soufre.

Le foie étant un organe où les oxydations paraissent actives, il y aura lieu d'examiner si l'hydrogène du philothion du foie n'est pas oxydé par l'intermédiaire d'un ferment d'oxydation. On sait, en effet, par les travaux de MM. Abélous et Aloy, que le foie contient un ferment oxydant l'aldéhyde salicylique.

M. de Rey-Pailhade présente une montre divisant le jour en parties décimales, qui facilite beaucoup les calculs de chimie physique dans lesquels le temps intervient.

M. l'abbé SENDERENS communique à la Société les résultats qu'il a obtenus en faisant agir les alcools sur le phosphore rouge et sur les phosphates. L'auteur a d'abord étudié le pouvoir réducteur du phosphore rouge sur l'eau, et il a constaté qu'un courant de vapeur d'eau passant sur une trainée de ce phosphore disposée dans un tube de verre chauffé vers 250° fournit une excellente méthode de préparation d'hydrogène phosphoré gazeux pur. Avec un courant d'air on a à 200° un dégagement abondant d'azote. Vis-à-vis des alcools, le phosphore rouge agit surtout comme catalyseur pour les déshydrater vers 240°, en donnant, à cette température, un carbure incomplet avec une très petite quantité de PH^3 facile à absorber. On obtient ces carbures absolument purs en remplaçant le phosphore par certains phosphates, tels que les phosphates d'alumine, de nickel, de magnésie, bicalcique, et l'on a ainsi une méthode générale de préparation des *oléfines* et des *cyclènes*, à des températures qui varient selon les alcools employés, mais qui sont toujours inférieures à 380 degrés. L'auteur a rencontré, dans ses recherches, des catalyseurs d'activité moindre parmi lesquels il signale la silice qui lui a offert la propriété singulière d'agir comme déshydrogénant, sous la forme de quartz hyalin cristallisé réduit en poussière très fine, et comme déshydratant lorsqu'il a employé du sable siliceux ou de la silice précipitée, soit du silicate de soude, soit du fluorure de silicium.

MM. SABATIER ET MAILHE indiquent, à propos de cette dernière communication, que dans le cours de leurs recherches sur la décomposition catalytique par les oxydes, ils ont trouvé que la ponce

phosphorique (préparée en humectant de la ponce avec PO^4H^3 , et séchant), est un catalypteur parfait vis-à-vis des alcools qu'il dédouble en eau et carbure éthylnique, sans production appréciable d'éther phosphorique correspondant.

L'éthanol est ainsi complètement transformé en éthylène, le propanol en propylène, etc. La ponce sulfurique agit de même, mais au bout d'un certain temps la catalyse cesse. Ici, il se forme de l'éther sulfureux. La ponce charbonne. Et bientôt toute catalyse est arrêtée. Si on dose l'acide sulfurique qui reste dans la ponce, on la trouve presque nulle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 73. — Sur la limite de siliciuration du cuivre ; par M. Em. VIGOUROUX.

En juillet 1901, nous avons résumé, dans les « Procès-verbaux des séances de la société des sciences physiques de Bordeaux » les résultats de nos recherches sur la limite de siliciuration du cuivre en présence du silicium en excès, en publiant que « la quantité maxima de silicium susceptible de rester combinée avec le cuivre était voisine de 10,0/0 ». Ce chiffre correspond à la formule du corps Cu^4Si , dont nous avons exposé ultérieurement le mode de préparation et les principales propriétés.

Dans les « Comptes rendus » d'abord, [15 janvier 1906] dans ce « Bulletin » ensuite (5 octobre 1906) M. Lebeau (1) a fait connaître les résultats de ses recherches sur l'influence que pouvaient avoir la vitesse de refroidissement d'un mélange fondu de cuivre et de silicium et aussi la teneur en silicium total sur cette limite de siliciuration. La conclusion est que cette limite correspond bien à Cu^4Si .

Nous nous sommes demandé quelle pourrait être l'influence d'un troisième élément mis en présence du cuivre et du silicium toujours en excès, au moment où l'on fait entrer ces deux corps en

(1) Dans un article paru au « Bulletin » du 20 février 1907, article que M. Lebeau me fait l'honneur de consacrer tout entier à la discussion de mes travaux, se trouvent encore des inexactitudes que je ne relèverai pas.

réaction. Les résultats nouveaux que nous présentons se rapportent au plomb, au bismuth et à l'antimoine.

Influence du plomb. — Les proportions utilisées sont les suivantes : cuivre pur, préparé par le chlorure cuivreux et l'aluminium : 81^{gr}74 ; silicium cristallisé pur : 18^{gr}26 ; total 100 gr. — A ce chiffre, il est ajouté 10 0/0 de silicium, ce qui porte le total à 110 gr, et ce poids de mélange des deux éléments est additionné à 220 gr. de plomb pur de l'azotate, en petits fragments.

Les morceaux de plomb sont empilés dans une nacelle en porcelaine et, dans les interstices, le mélange de cuivre et de silicium est versé. La charge est introduite au milieu d'un tube en porcelaine que, durant la chauffe, parcourra un courant lent d'hydrogène pur et sec. Cette dernière s'effectue dans un four produisant une température oscillant autour de 1200° et sa durée est d'environ trois heures.

Après refroidissement, en même temps qu'un peu de plomb solidifié à l'intérieur du tube, on trouve dans la nacelle un culot fondu, constitué par une masse unique, mais dénuée de toute homogénéité. Avant d'en poursuivre l'étude, il est jugé préférable de le soumettre à une nouvelle fusion. A cet effet, on le fragmente et on le chauffe une seconde fois en se plaçant dans les mêmes conditions précédentes.

Le nouveau lingot, arrivé à la température ordinaire, se présente constitué à la partie inférieure par une couche oblongue de métal manifestant la souplesse et la couleur bleuâtre du plomb et, figés du côté de la face supérieure, un certain nombre de nodules, plus ou moins circulaires, mesurant 20 millimètres de diamètre en viron et deux ou trois millimètres d'épaisseur.

La couche inférieure, dépouillée aussi complètement que possible, des dernières particules de ces nodules, présente la composition du plomb presque pur. L'analyse n'y révèle, en fait de silicium et de cuivre, que les faibles proportions centésimales suivantes : silicium libre : 0,009 ; silicium combiné : 0,111 ; cuivre : 1,003.

Quant aux nodules de la face supérieure, ils sont soigneusement détachés du culot et soumis à une analyse qualitative préliminaire qui montre l'absence du plomb. Dans ces conditions, leur dosage s'effectue de la façon suivante : attaque par l'acide azotique étendu et chaud jusqu'à épuisement complet ; insolubilisation en présence de l'acide chlorhydrique ; reprise par ce même liquide étendu afin d'entraîner tout le cuivre que l'on dose par électrolyse à l'état de sulfate ; pesée du résidu de l'insolubilisation puis lavage de ce

dernier avec de l'eau fluorhydrique : ce qui disparaît est compté comme silice. Le second résidu est évalué en silicium libre dans les trois cas qui nous occupent. On en détermine facilement le poids et ce dernier, retranché du poids du résidu total, fait connaître celui de la silice et partant du silicium combiné.

Les analyses des deux échantillons I et II, d'environ 1 gr. chacun, sont conduites de cette façon avec introduction de cette variante que les deux résidus d'insolubilisation sont réunis après leur pesée et traités ensemble par l'eau fluorhydrique.

Résultats.

	I.	II.
Cuivre.....	83.40 %	84.00 %
Silicium combiné.....	9.53	9.35
Silicium libre	6.40	6.40
Total	99.33	99.75

En effectuant la somme du cuivre et du silicium combiné et en rapportant leur proportion à 100, on trouve comme silicium combiné les chiffres respectifs de 10,25 pour I et de 10,00 pour II. C'est donc le composé Cu^4Si qui se forme sous l'action du silicium en excès en présence du plomb. Nous avons pu l'identifier facilement en traitant, par la potasse étendue, les nodules détachés du plomb : le silicium libre s'élimine et le siliciure de cuivre reste avec ses caractères.

Influence du bismuth. — Les proportions mises en œuvre sont : cuivre : 84 gr. ; silicium cristallisé : 28^{gr}50 ; bismuth : 200 gr. Ces trois substances, en poudre grossière, sont mélangées à l'aide d'un mortier et tassées, dans une grande nacelle en porcelaine que l'on chauffe ensuite dans les conditions précédentes.

Le résultat est un culot bien fondu, contenu dans la nacelle, pesant 280 gr. et ayant épousé la forme de cette dernière. Hors de la nacelle on trouve, du côté de l'orifice de sortie du tube, une certaine quantité de substance métallique formée de bismuth exempt de cuivre et de silicium. Les deux produits se cassent facilement avec la main.

Une section de lingot retiré de la nacelle montre qu'il est constitué par trois couches : une première couche inférieure, abondante, lamellaire, blanchâtre et à reflets jaune pâle, présentant l'apparence du bismuth. Une seconde au-dessus noyée dans la masse, de forme lenticulaire et à reflets rougeâtre, comme le siliciure de cuivre. Enfin, à la surface supérieure, une troisième

couche d'aspect gris noir, semblable à du silicium cristallisé, fritté ou fondu.

La couche inférieure, rapidement analysée, montre que l'on a affaire à du bismuth à peu près pur, ne renfermant que de très faibles proportions de cuivre et de silicium (bismuth, 95,16 p. 0/0; cuivre 3,28; silicium combiné, 0,37, silicium libre, traces).

La substance rougeâtre, la plus importante pour nous, est soumise à un dosage aussi rigoureux que possible. En conséquence, dans la masse concassée, les petits fragments rouges sont triés à la pince puis attaqués après porphyrisation. Un essai qualitatif ayant montré qu'ils ne renferment pas de bismuth, ils sont analysés comme un siliciure de cuivre ne renfermant que du silicium en excès, les deux résidus d'insolubilisation étant réunis, comme dans le cas du plomb.

Résultats.

	I.	II.
Cuivre.....	83.80 %	84.20 %
Silicium combiné.....	10.84	10.78
Silicium libre	5.30	5.30
Total	99.94	100.28

Ici encore, en effectuant la somme du cuivre et du silicium combiné et en rapportant à 100 les chiffres obtenus, la proportion de silicium combiné devient égale à 11,45 pour l'essai I et à 11,34 pour l'essai II. Ces chiffres cadrent suffisamment avec ceux qui correspondent à la formule du corps Cu^4Si .

Influence de l'antimoine. — Les poids respectifs des matières premières engagées dans la réaction sont : cuivre : 81 gr. ; silicium cristallisé : 28^{gr}50; antimoine : 200 gr. Ces diverses substances, la troisième en fragments, les deux premières en poudre grossière, sont mélangées et chauffées comme dans les deux opérations précédentes.

Après refroidissement, on trouve dans la nacelle, un culot formé d'un seul bloc dans lequel les différentes substances qui le constituent paraissent disséminées d'une façon régulière. Du côté de la sortie du tube, certains grains d'antimoine se sont déposés.

Dans le cas de ce métal, il n'est pas possible de séparer mécaniquement les différentes substances qui concourent à la constitution du culot. L'acide chlorhydrique, agissant à l'ébullition sur une certaine quantité de l'alliage grossièrement pulvérisé ne produit pas d'action sensible non plus ; d'où la séparation des différents constituants paraît difficile en cette occurrence.

Vu la difficulté d'écarter l'antimoine sans altérer le siliciure de cuivre, le lingot est soumis tel quel à l'analyse, ce qui permettra néanmoins de connaître les proportions relatives de cuivre et de silicium combinés. Une attaque énergique de deux échantillons d'environ 1 gr. chacun est effectuée par l'eau régale, pendant une demi-journée, dans des fioles d'Erlemmeyer. L'action terminée, les produits respectifs transvasés dans deux capsules sont évaporés à siccité et insolubilisés. La reprise est faite par l'acide chlorhydrique ; après filtration, la silice et le silicium en excès sont retenus par le filtre et, dans la liqueur, se trouvent le cuivre et l'antimoine à l'état de chlorure. Une ébullition prolongée de leur solution étendue, additionnée de carbonate de soude en excès, suivie d'une forte acidulation par l'acide azotique après repos prolongé, sépare le cuivre à l'état de sel en solution et l'antimoine à l'état de composé oxygéné insoluble que l'on pèse. Le cuivre, transformé en sulfate, est dosé par électrolyse.

Résultats.

	I.	II.
Cuivre.....	35.80 %	36.00 %
Silicium combiné.....	3.60	4.10
Silicium libre... ..	4.20	4.20
Antimoine	56.50	56.17
Total,....	100.10	100.47

Dans ce troisième cas encore, en totalisant le cuivre et le silicium combiné et en rapportant à 100 la proportion de ce dernier, on trouve pour l'échantillon I le chiffre 9,13 et pour le II, le chiffre 10,22.

Conclusion. — 1° En présence du plomb, du bismuth ou de l'antimoine, le silicium en excès réagit sur le cuivre seul pour donner naissance à un siliciure de cuivre. — 2° Ce siliciure n'est pas distribué de la même façon dans chacun des trois métaux : la majeure partie surnage soit le plomb, soit le bismuth ; il paraît uniformément réparti au sein de l'antimoine. — 3° Les chiffres établissant la limite de siliciuration du cuivre y sont encore voisins de 10 0/0 ; cela montre que même en présence de ces éléments, c'est toujours le corps Cu^4Si qui se forme. — 4° Les résultats précédents nous renseignent enfin sur le degré de solubilité du siliciure de cuivre dans le plomb, le bismuth et l'antimoine.

N° 74. — Sur l'alcoylation des cyanures métalliques; par
M. H. GUILLEMARD.

J'ai montré dans une note précédente (1) que l'alcoylation des cyanures métalliques ne saurait donner naissance à des carbylamine que dans certaines conditions (stabilité de la combinaison du cyanure et de la carbylamine ou absence de corps susceptibles d'entrer en réaction avec cette dernière) en dehors desquelles ce sont les nitriles qui se forment. J'ai été amené ainsi à rechercher comment varient, en fonction de la température et de la durée de la réaction, les quantités de nitrile et de carbylamine formées quand on fait réagir sur divers cyanures des agents d'alcoylation tels que les iodures, les sulfates alcooliques et les sulfovinates. Les matières à faire réagir étaient chauffées en tubes scellés, en faisant varier la température et la durée de la réaction, puis le dosage des deux isomères dans le mélange complexe qui résulte de la réaction était effectué d'après les méthodes que j'ai précédemment indiquées (2). Je résume dans les pages qui suivent les résultats obtenus.

1° *Cyanure de potassium*. — Quand on chauffe du cyanure de potassium et de l'*iodure d'éthyle*, on ne peut isoler du produit de la réaction que du propionitrile; le carbylamine qui se forme s'unissant intégralement à l'iodure d'éthyle pour donner une combinaison impropre à la régénérer.

Si on mélange poids égaux de *sulfate neutre de méthyle* et de cyanure de potassium pulvérisé, la réaction ne tarde pas à s'amorcer d'elle-même; la masse s'échauffe considérablement, brunit et il distille un liquide formé d'acétonitrile impur. La carbylamine formée est détruite par le sulfate de méthyle, toujours acide, avec formation de méthylamines qu'il est facile de déceler.

En chauffant un mélange intime de 34 gr. de sulfovinat de potassium sec. et de 13 gr. de cyanure de potassium à des températures graduellement croissantes et en recueillant séparément les

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 1, p. 269.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 1, p. 196.

portions de liquide distillé à différentes températures, j'ai obtenu les résultats suivants :

Température.	Liquide distillé.	Carbylamine (C).	Nitrile (N)	$\frac{N}{C}$
100-120°	0 ^{gr} 5120	0 ^{gr} 1320	0 ^{gr} 3700	2,80
120-200	0,8595	0,1815	0,6750	3,71
200-240	2,9344	0,4125	2,5030	6,06
240-260	0,3215	0	0,2771	∞

On voit que le cyanure de potassium donne naissance dans ces conditions à un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile croît à mesure que la température s'élève. Ce fait est dû vraisemblablement à l'isomérisation de la carbylamine naissante sous l'influence de la chaleur ; j'ai fait voir en effet que cette transformation commence à 120° et est complète à 240°.

2° *Cyanure d'argent*. — Je place à côté du cyanure de potassium, le cyanure d'argent dont le mode de réagir est considéré comme tout à fait différent depuis M. Gautier à fait voir qu'il donne uniquement naissance à des carbylamines. Il faut noter pourtant que Schlagdenhaufen (1), opérant à 160°, obtint du cyanure d'éthyle.

Avec l'iodure d'éthyle on obtient à 80° au bout de 4 heures le rendement théorique en carbylamine. Le rendement diminue progressivement à partir de 80° quand la température s'élève et, pour une même température, quand la durée de la réaction augmente ; ce fait doit être attribué à la dissociation de l'argentocyanure d'éthyle et à la mise en liberté de carbylamine qui se combine à l'excès d'iodure alcoolique, d'où la coloration brune du mélange. A partir de 120° la dissociation s'accroît, mais donne naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine. Au-dessus de 150°, la combinaison argentique n'existe plus ; elle est complètement dissociée en carbylamine et nitrile dont la proportion augmente rapidement avec la température. Remarquons que la marche de la réaction dans cette dernière phase est tout-à-fait analogue à celle qui est observée avec le cyanure de potassium et le sulfovinat.

Le sulfate neutre de méthyle ne réagit pas sensiblement sur le cyanure d'argent, même au bout d'un temps très long (240 h. à 110°).

Le sulfovinat de baryum réagit facilement au-dessous de 100° sur le cyanure d'argent, mais le liquide recueilli ne contient ni carbylamine, ni nitrile, la carbylamine qui prend naissance réagissant

(1) C. R. t. 47. p. 740.

sur le sulfovinat en raison de son acidité. En présence de cyanure de potassium, l'acidité du sulfovinat est saturée avec mise en liberté d'acide cyanhydrique qui est sans action sur la carbylamine, ce qui ne peut avoir lieu avec le cyanure d'argent. Le liquide qui distille est d'ailleurs de composition très complexe ; il contient entre autres une petite quantité d'acide cyanhydrique et une notable proportion d'oxyde d'éthyle.

3° *Cyanure de zinc*. — Ce cyanure ne réagit pas sur l'iodure d'éthyle au-dessous de 150°, température à laquelle il donne une faible quantité de carbylamine ; à 160° on obtient un mélange de nitrile et de carbylamine ; il y a toujours une forte pression dans les tubes scellés, ce qui indique la production d'une réaction secondaire.

4° *Cyanure de cadmium*. — Avec l'iodure d'éthyle on obtient à 120° une petite quantité de carbylamine ; entre 120 et 150° un mélange de nitrile et de carbylamine et au-dessus de cette température uniquement du nitrile.

5° *Cyanure de nickel*. — Il donne avec l'iodure d'éthyle de la carbylamine entre 100° et 140° ; à partir de cette température un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de carbylamine décroît pour s'annuler à 160°.

6° *Cyanure cuivreux*. On obtient uniquement de la carbylamine entre 100° et 130° ; à partir de cette température il se fait un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile croît régulièrement tandis que la proportion de carbylamine décroît à partir de 150° pour s'annuler à 160°.

7° *Cyanure de mercure*. — Ce cyanure qui se distingue déjà par sa solubilité des autres cyanures des métaux lourds, se rapproche du cyanure de potassium par sa façon de réagir avec l'iodure d'éthyle ; il donne seulement un peu de nitrile au-dessus de 120° ; la carbylamine qui prend naissance au-dessous de 100° se combine à l'iodure alcoolique, le cyanure étant incapable de la retenir sous forme de combinaison stable.

Avec le *sulfovinat de potassium*, il ne se forme ni carbylamine, ni nitrile ; il se dégage du cyanogène et il distille une petite quantité d'un liquide doué de propriétés extrêmement irritantes rappelant celles des éthers isocyaniques.

8. *Cyanure double d'argent et de potassium*. — J'ai déjà montré que ce composé AgNC.CNK réagit non comme un sel d'argent, mais comme un sel de potassium, le sel de potassium de l'acide

argentocyanhydrique, En effet, chauffé avec les *sulfoviniates*, il donne du sulfate de potassium et le composé $\text{AgNC.CNC}^2\text{H}^5$ que l'on doit dès lors considérer comme un éther éthylique, l'argentocyanure d'éthyle; c'est ce composé que l'on obtient quand on fait réagir l'iode d'éthyle sur le cyanure d'argent.

L'iodeure d'éthyle réagit difficilement sur ce cyanure double et seulement à une température où le nitrile seul est stable.

9° *Ferrocyanure de potassium, de plomb et d'argent.* — Tous ces sels se comportent de même vis-à-vis de l'iodeure d'éthyle; avec des aptitudes à réagir différentes ils donnent naissance à du ferrocyanure d'éthyle déjà connu (1). Ce composé se dissocie dès la température de 80° en un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel, comme dans les cas précédents, la quantité de carbylamine passe par un maximum, puis tend vers zéro, tandis que la proportion de nitrile croît régulièrement à mesure que la température s'élève.

10° *Ferricyanures de potassium et d'argent.* — Ces sels se comportent comme les précédents avec cette différence que le nitrile ne se forme qu'à partir de 140°.

11° *Cobalticyanures de potassium et d'argent.* — Ces sels donnent uniquement de la carbylamine jusqu'à 100°, puis un mélange de nitrile et de carbylamine au-dessus de cette température.

De tous ces faits on peut conclure que, d'une manière générale, les cyanures réagissant sur les agents d'alcoylation donnent, à basse température, de la carbylamine, à une certaine température plus élevée, du nitrile, et aux températures intermédiaires un mélange en proportions variables des deux isomères.

Je me suis demandé quelle conclusion, au point de vue de la constitution des cyanures, ressort de l'ensemble des faits que je viens de résumer. Que les cyanures simples donnent naissance à basse température à des carbylamines, ce fait ne paraît pouvoir s'expliquer qu'en admettant avec Nef (2) qu'ils répondent, à cette température au moins, à la formule MNC , puisque nous savons que jamais le groupement nitrile ne se transforme en groupement isonitrile qui est une forme instable.

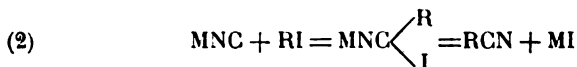
Quant à la formation de nitrile à température plus élevée, on peut émettre à cet égard plusieurs hypothèses. Ou bien la constitution des cyanures est modifiée par une élévation de température,

(1) Freund. *D. ch. G.* t. 24, p. 931.

(2) Liebig's *Ann.* t. 270, p. 267; t. 280, p. 291 et t. 287, p. 205.

un nombre de plus en plus grand de molécules prenant la forme MCN, ce qui revient à considérer les cyanures comme formant un mélange allélotrope dont l'état d'équilibre est fonction de la température. — Ou bien la constitution des cyanures est fixe, mais ils réagissent suivant des modes divers aux différentes températures. — Ou bien enfin la carbylamine qui prend naissance à basse température s'isomérise à température plus élevée.

Il est difficile de voir dans les cyanures un mélange allélotrope ; si, en effet, la fonction isonitrile se transforme facilement en fonction nitrile, c'est que cette dernière est plus stable et la transformation inverse n'a jamais lieu ; or on peut chauffer, fondre même certains cyanures sans que, revenus à la température normal, ils présentent aucun changement dans leurs propriétés primitives. — Plus satisfaisant est la deuxième hypothèse qui consiste à admettre avec Nef que les cyanures, possédant en réalité la forme isocyanique, peuvent réagir de deux façons différentes :



la réaction (1) donnant naissance à la carbylamine et la réaction (2) au nitrile par décomposition d'un composé d'addition intermédiaire dans lequel le radical alcoolique est lié au carbone. Cette hypothèse rendrait compte des faits observés en admettant que la réaction (1) ait lieu à basse température et la réaction (2) à température élevée.

On a toutefois jamais isolé de composé de la forme $\text{MNC} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{I} \end{array}$ et j'ai montré que lorsqu'un iodure alcoolique se combine à une molécule d'isonitrile il se fait en réalité un composé beaucoup plus complexe et inapte à régénérer soit du nitrile, soit de la carbylamine. — Tout porte au contraire à admettre la troisième hypothèse : formation de carbylamine à basse température et isomérisation sous l'action de la chaleur. Nous avons vu en effet que les carbylamines s'isomérisent facilement sous l'influence de la chaleur après s'être polymérisées ou par dissociation de leurs combinaisons avec les cyanures. D'autres faits antérieurement constatés viennent d'ailleurs appuyer cette manière de voir. Weith (1) ayant obtenu le phényl-sénévol en combinant le soufre à la phénylcarbylamine naissante chercha à revenir du sénévol à la carbylamine primitive ; le cuivre

(1) *D. Ch. G. t. 6 p. 21 ; 1873.*

enlève facilement le soufre et il se dégage une forte odeur d'isonitrile, mais le produit obtenu est presque exclusivement formé de benzonitrile ; il y a donc isomérisation de la carbylamine au moment où elle s'est détachée de sa combinaison avec le soufre. Je pourrais citer encore la formation du benzonitrile aux dépens de la diphénylthiourée par l'action du cuivre et aux dépens de la formanilide sous l'influence des déshydratants. Il paraît donc y avoir là un fait très général : les carbylamines se combinent avec une extrême facilité soit avec elles-mêmes, soit avec d'autres molécules et les combinaisons formées lorsqu'elles sont décomposables, ne régénèrent qu'un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile est d'autant plus élevée que la réaction de dissociation a été effectuée à plus haute température.

On peut faire les mêmes observations au sujet des faits constatés avec les cyanures complexes. En particulier pour ce qui concerne les ferrocyanures la formule de Friedel qui lie les atomes métalliques à l'azote s'adapte mieux qu'aucune autre aux faits observés.

Il semble donc qu'on doive considérer les cyanures métalliques comme des isocyanures. Sous l'action des agents d'alcoylation, ils donnent naissance à des carbylamines, mais ces dernières s'isomèrent facilement si la réaction ne réunit pas un certain nombre de conditions que j'ai précisées et à défaut desquelles ce sont des nitriles qui prennent naissance. Ainsi disparaît la notion de *tautomérie* pour ce qui concerne les cyanures ; des phénomènes d'*isomérisation* sont seuls en cause. C'est d'ailleurs la conclusion très formelle à laquelle aboutit également Nef (*loc. cit.*) à la suite de ses études sur le carbone divalent.

N° 75. — Sur la « pinacone de la pinacoline » de Friedel et la constitution de la pinacoline ordinaire ; par M. M. DELACRE.

La réduction de la pinacoline $C^6H^{12}O$ par le sodium donne, outre l'alcool pinacolique secondaire $(CH^3)^3.C.CH.(OH).CH^3$, un produit solide qui a été appelé par Friedel « pinacone de la pinacoline » $C^{12}H^{26}O^2$.

M. Couturier a pris à tâche d'étudier ce corps, et il a reconnu qu'il se scinde aisément par les acides dilués en pinacoline et tétraméthyl-éthylène.

L'alcool pinacolique étant dissymétrique, et non pas symétrique comme les données de l'analyse pourraient le faire croire, il devenait intéressant, pour fixer avec plus de rigueur la constitution de la pinacoline, de déterminer si cette pinacone de la pinacoline est

réellement un composé complètement dissymétrique auquel cas le tétraméthyléthylène qu'elle fournit serait le résultat d'une isomérisation, ou bien si ce carbure est le produit normal de sa scission et dans ce cas la pinacone de la pinacoline serait une combinaison symétrique.

Préparation de l'alcool pinacolique et séparation de la pinacone de la pinacoline.

Les rendements sont souvent défectueux à cause de l'action irrégulière du sodium ; on améliore l'opération ne opérant en présence d'éther. On maintient tiède l'eau qui entoure le ballon et, si on opère avec de la pinacoline obtenue avec H^2SO^4 conc. et très soigneusement rectifiée, l'alcool obtenu est voisin de l'état de pureté (Cong. $+4^\circ$.) dès la première hydrogénation par 60 0/0 de sodium.

3562 gr. de pinacoline pure ont été divisés en 6 fractions ; à chacune on a ajouté 400 cc. d'éther et 360 gr. de sodium. On a obtenu 3153 gr. d'alcool rectifié et 344 de pinacone de la pinacoline non distillée. Cette proportion de 10 0/0 de ce dernier produit n'est pas tout à fait constante ; dans d'autres, j'ai obtenu 15 0/0.

Je rappellerai que j'ai démontré antérieurement qu'il ne se fait dans cette hydrogénation aucun produit plus volatil que l'alcool pinacolique secondaire (Cong. $+5^\circ,4$) (1). Il importait de rechercher si l'alcool et la pinacone de la pinacoline sont les seuls produits de la réduction.

Dans tous mes essais antérieurs, j'ai opéré avec la pinacoline obtenue par l'acide sulfurique concentré et rectifiée avec grand soin. Mais à ce moment, je considérais l'alcool pinacolique comme symétrique et l'étude du produit secondaire n'avait aucun intérêt pour moi ; j'ai donc négligé d'établir d'une manière précise la question de savoir si cette pinacone de la pinacoline n'est accompagnée d'aucun autre produit.

Pour mes nouvelles expériences, désireux de réunir des matériaux pour l'étude de la déshydratation de la pinacone, j'ai employé la pinacoline obtenue par H^2SO^4 dil. Malheureusement les raisons qui m'avaient fait tenir en suspicion la pureté du produit ainsi obtenu (2) se sont trouvées confirmées. En attendant que je puisse répéter mes expériences avec une pinacoline d'une pureté satisfai-

(1) Recherches sur la notion, etc., Bruxelles, 1905.

(2) Mes recherches antérieures ont porté seulement sur la pinacoline obtenue par H^2SO^4 conc. sans préjuger de son identité avec la pinacoline de Friedel (H^2SO^4 dil.)

sante, je crois qu'il est intéressant de publier les essais que j'ai faits avec la pinacoline Friedel; ils me permettront de préciser jusqu'à quelle limite nous sommes en droit de considérer la pinacoline comme dissymétrique.

Purification de la pinacoline utilisée. — Après avoir été rectifiée deux fois à la colonne Le Bel je l'ai mise en digestion avec son poids d'acide chlorhydrique concentré, puis distillée à la vapeur d'eau. Elle a ensuite été rectifiée 5 fois à la colonne Le Bel. Enfin 2079 gr. de produit ainsi obtenu ont été rectifiés une dernière fois (therm. ver. II; corr. P 745 mm.)

-105°,4	105 gr.
105°,4-105°,9	1835
Rés	131

La pureté de la pinacoline est basée, d'après mes recherches antérieures, sur l'identité des différentes fractions de la dernière rectification. Elle n'est pas très satisfaisante ici, ainsi qu'on peut s'en convaincre par les essais suivants des têtes et des queues (P. 772 mm. therm. ver. II; corr.)

Poids.....	105 gr. (têtes)	Poids	131 gr. (queues)
-105.....	5 aq.	-107°.....	8
105-107.....	90	107°,0-107°,8...	73
Rés.....	7	107°,8-108°,4...	37
		Rés.....	16

L'hydrogénation des 1835 gr. de pinacoline la plus pure a donné :

alcool (-122°).....	1529 gr.
120-130°	30
130-200°	8
200-225°	53 liquide
225-250°	192 solide
Rés.....	11

L'alcool se congelait vers 3°; par une seconde hydrogénation ce point s'est élevé à + 4°.

La fraction 120-130° est négligeable. En effet, dans un autre essai où j'ai recueilli par distillation de 240 à 260° 2110 gr. de produit solide j'ai retiré :

-125°.....	405
125-200°	60
200-220°	52

La fraction 125-200° traitée par son poids d'anhydride acétique

1 jour à 200° a donné la rectification I; les 52 gr. traités de la même manière la rectification II :

	I.	II.
-120°	1	2
120-140°	1	2
140-160°	13	2
160-180°	7	5
180-200°	14	10
Rés.....	11	27

Ce liquide bouillant entre 200 et 225° n'est donc pas de la pinacone de la pinacoline puisqu'il ne subit pas la scission par l'anhydride acétique. Est-il normal ou bien sa présence doit être attribuée à une impureté de la pinacoline ? Il ne m'est pas possible de répondre actuellement à cette question. Je compte y revenir plus tard en répétant la préparation de l'alcool avec une pinacoline de pureté satisfaisante, opération que j'ai exécutée plusieurs fois, il y a quelques années mais sans l'examiner au point de vue des produits accessoires.

Les seuls produits de l'hydrogénation de la pinacoline par le sodium sont donc en tous cas :

- 1° L'alcool pinacolique secondaire ;
- 2° La pinacone de la pinacoline ;
- 3° Le liquide Eh. 200°-225°.

La pinacone de la pinacoline essorée distille sans point d'arrêt bien net entre 250° et 258°. Cristallisée dans l'éther de pétrole, elle a donné à la rectification dans un simple ballon distillatoire (therm. ord. ; corr. ; P. 765^{mm}, 5).

-250°	0
250-253°	8 * gr
253-255°	81 **
255-258°	37 ***
Rés.....	10 ****

* Fus. 72-73° (corr.) après crist. dans l'éther de pétrole (therm. ver. IV).

** Fus. 72-72°,5; la masse distillée prend à froid la consistance de la stéarine.

*** Fus. 72-73°; la masse devient dure et cassante à froid.

**** Fus. 71-72°.

Le point d'ébullition doit donc être fixé vraisemblablement entre 255 et 258°.

Constitution de la pinacone de la pinacoline.

Le produit donne par oxydation de la pinacoline ; il n'est que faiblement attaqué par une longue ébullition avec l'acide acétique ou son anhydride.

I. *Action de l'anhydride acétique.* — Sous pression avec ce dernier réactif, il est complètement scindé en pinacoline et acétate de l'alcool pinacolique secondaire. 140 gr. sont chauffés 1 jour à 200° avec leur poids d'anhydride. Après lavage prolongé du produit de la réaction on le rectifie comme suit :

100-115°	34 gr.
115-135°	8
135-150°	82
150-190°	9
Rés.....	13

La fraction 135-150° contient l'acétate ; chauffée à reflux avec 3 p. de potasse en poudre puis distillée, elle a donné 55 gr. d'alcool bouillant à 120°-121° qui donne après deux nouvelles rectifications :

-120°	4 gr
120-121°	33 cong. -4°
Rés.....	4

Par une nouvelle rectification précédée de dessiccation sur KOH past. le point de congélation de la portion principale a atteint -2° (1);
Traité par son poids de chlorure d'acétyle, cet alcool a donné :

-130°	0 gr.
130-135°	1/2
135-142°	21
Rés.	1

Cet acétate a régénéré l'alcool que l'on a pu amener à Cong.-2°. 5 gr. de cet alcool additionnés de 5 gr. d'isocyanate de phényle se sont pris *très rapidement* en masse à froid ; l'uréthane, cristallisée deux fois dans l'éther de pétrole, fond à 77°-78° et conserve le même point de fusion lorsqu'on la chauffe avec la phényluréthane de l'alcool secondaire.

L'action de l'anhydride acétique donne, à côté de l'acétate de l'alcool secondaire, de la pinacoline Eb. 100-125°. En réunissant celle-ci à d'autres provenant de l'action du chlorure d'acétyle sur le même produit, on les a rectifiées :

-105°	4
105-110°	105
Rés.	10

(1) J'ai constaté antérieurement que pour arriver au point de congélation normal (+ 5°.4) il faut fractionner de grandes masses de produit.

Cette pinacoline a donné normalement un alcool se congelant à $-4^{\circ},4$ et réagissant sur le chlorure d'acétyle pour donner exclusivement l'acétate.

L'action de l'anhydride acétique prouve donc que la pinacone de la pinacoline est un produit exclusivement dissymétrique.

II. Action du chlorure d'acétyle.

Op.	I.	II.
Pinacone de la pinacoline	180 gr.	180 gr.
Chlorure d'acétyle	180	250
HCl dégagé au b.-m.	57	82
<i>a</i> -120°	45	52
<i>b</i> $120-170^{\circ}$	23	16
<i>c</i> $170-185^{\circ}$	45	52
<i>d</i> Rés.	29	20

Les fractions *b* par 3 p. KOH à reflux puis distillées ont donné :

-120°	15 gr.
$120-160^{\circ}$	5
$190-175^{\circ}$	4
Rés.	2

La fraction *c*) de l'op. I, chauffée à reflux avec 3 p. de KOH, a été distillée sur la potasse puis rectifiée comme suit à la colonne après dessiccation sur KOH past.

-174°	2
$174-179^{\circ}$	34
Rés.	4

III. Action de PCl_3 .

Op.	I.	II.
Pinacone gr.	180 (brute)	180 (pure)
PCl_3	180	180
-120°	36	54
$120-170^{\circ}$	2	2
$170-185^{\circ}$	57	59
Rés.	6	6

Les produits 120 réunis et séchés sur KOH past. ont donné :

<i>a</i> $65-80^{\circ}$	2 gr.
<i>b</i> $80-110^{\circ}$	10
<i>c</i> $110-114^{\circ}$	55
<i>d</i> Rés.	6

La fraction c) séchée à nouveau sur KOH past. a été rectifiée (therm. ver. II corr. P. 766 mm.).

-111°,2.....	10	
111°,2-112°,1.....	43	(Cl 0/0, 29,20; 29,45)
Rés.....	2	

La congélation du produit principal est — 17° elle reste à — 16° après une nouvelle rectification précédée de séjour sur KOH (1). Les 59 gr. de l'op. II ont été chauffés à reflux sur KOH (3 p.) et distillés. Le liquide séché par KOH past.

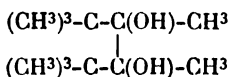
a -170°.....	5
b 170-177°.....	6
c 177-185°.....	37
d Rés.....	5

Les produits bouillant vers 180° de l'action de PCl_5 ou du chlorure d'acétyle paraissent identiques. Ils ont la même composition centésimale, représentée vraisemblablement par $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ et fixent énergiquement le brome. C'est un liquide incolore à odeur faible mais assez caractéristique.

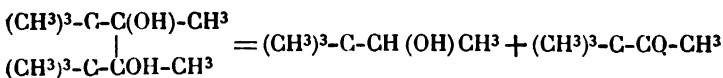
IV. Conclusions.

Il ressort des expériences qui précèdent que la pinacone de la pinacoline est un dérivé dissymétrique au même titre que l'alcool de la pinacoline lui-même. La scission par l'anhydride est absolument démonstrative en ce sens, l'acétate qui se forme est bien celui de l'alcool secondaire, non celui de l'alcool tertiaire. Il est démontré que le tétraméthyl-éthylène qui se forme dans la scission de M. Couturier a une origine dissymétrique.

On pourrait être tenté d'attribuer à la pinacone de la pinacoline la formule admise par M. Couturier à la suite de Friedel :



Elle concorde avec une scission très générale des pinacones :



mais n'explique ni l'action du chlorure d'acétyle ni celle de PCl_5 .

(1) Le chlorure obtenu par les alcools pinacolique secondaire et tertiaire, par le tétraméthyl-éthylène, le carbure de Couturier; le pseudo-buthyl-éthylène fond approximativement vers — 7°.

Dans l'action du premier de ces réactifs, il se forme de la pinacoline, mais l'acétate qui devrait se produire en même temps est remplacé par un carbure que nous n'entrevoions pas comme un dérivé de l'alcool de la pinacoline.

Dans l'action du trichlorure de phosphore, l'alcool pinacolique est représenté par le chlorure. En même temps que lui, il se forme un carbure Eb. vers 180° qui paraît identique à celui obtenu par le chlorure d'acétyle. On voit cependant que, d'après la scission générale des pinacones rappelée plus haut, ce carbure serait ici dérivé de la pinacoline, alors que dans la réaction précédente il semblait dériver de l'alcool. D'ailleurs, il ne nous est pas actuellement possible d'interpréter la formation de ce carbure, ni au moyen de la pinacoline, ni au moyen de son alcool.

L'action du sodium sur la pinacoline donne donc des dérivés dissymétriques, il n'y a de doute à cet égard qu'en ce qui concerne l'huile incristallisable Eb. 200° - 225° dont la constitution nous est inconnue et qui atteint la proportion de 3 0/0. Il me semble probable que ce produit liquide diminuerait et peut-être disparaîtrait, si on mettait en œuvre une pinacoline tout à fait pure comme celle que j'ai employée dans mes recherches antérieures.

En attendant, tout ce que l'expérience nous enseigne de certain c'est que dans l'action du sodium la pinacoline se comporte comme dissymétrique dans la proportion de 97 0/0 environ.

Nous savons d'autre part que PCl_3 , dans les conditions les plus défavorables à la structure dissymétrique c.-à-d. à chaud, donne environ 2 à 5 0/0 de corps dont nous ne connaissons pas la structure. Avec ce réactif, la pinacoline donne donc au moins 95 à 98 0/0 de dérivés dissymétriques.

On voit que la pinacoline est bien près d'atteindre le rendement théorique en composés dissymétriques et cela par deux réactions que l'on s'est accoutumé à considérer comme antagonistes.

Il n'y aurait guère d'intérêt à avoir poussé si loin l'étude de ce problème si la pinacoline ne donnait pas lieu à des phénomènes d'isomérisations inverses qui peuvent paraître incompatibles avec nos idées les plus vraisemblables sur les transpositions moléculaires.

Il s'agit de trouver une explication rationnelle de ces difficultés. Nous est-il permis, de conclure, des données quantitatives que je viens de rappeler, que la pinacoline est représentée *uniquement* par la formule cétonique ? On peut avoir à cet égard un sentiment mais non une certitude. Et, en effet, comme je le montrerai dans

une note prochaine, l'alcool pinacolique $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ donne lieu à des dérivés symétriques dans une proportion qui atteint, si elle ne la dépasse pas, 94 0/0 ; et pourtant l'alcool de la pinacoline est bien dissymétrique et nous avons sur son individualité, de par la netteté de ses points d'ébullition et de congélation, des preuves que la pinacoline ne peut nous donner.

Depuis que M. Faworski a préparé au moyen de la pinacoline le carbure acétylénique $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{C}\equiv\text{CH}$, il est rigoureusement établi que cette curieuse cétone peut agir comme dissymétrique. Les arguments apportés par la suite en faveur de la formule cétonique n'ont rien ajouté à la force de cette preuve. Mais de ce que la pinacoline agisse comme dissymétrique, il ne s'ensuit pas nécessairement qu'elle soit dissymétrique ; une seconde phase de la question était de rechercher si la pinacoline donne *exclusivement* des dérivés dissymétriques. J'ai résumé et complété dans cette note les efforts que j'ai faits pour résoudre cette partie du problème.

(Gand, le 2 avril 1907.)

N° 76. — Réaction de l'oléine et de l'acétate mercurique en milieu acétique ; par M. Alexandre LEYS.

Nous avons vu dans une étude récente que les acides gras non saturés et leurs éthers sont attaqués par l'acétate mercurique en solution acétique. Il se forme de l'acétate mercureux, le liquide brunit et du mercure se fixe sur le corps gras. Nous allons aborder maintenant le détail de ces réactions et en expliquer le mécanisme.

Quand on considère l'ensemble du phénomène, une première question se pose aussitôt.

La production d'acétate mercureux correspond-elle à une réaction définie et instantanée ?

L'expérience nous oblige à répondre négativement.

Cette production varie pour un même poids de matière grasse avec la durée du chauffage, avec la quantité d'acétate mercurique en présence. Ce n'est donc pas une réaction instantanée mais une attaque progressive et le poids d'acétate mercureux n'offre jamais un rapport constant avec la matière grasse qui le produit.

En voici la preuve :

Dans quatre opérations différentes, chauffons 1 gramme du même beurre avec 50 cc. de liqueur acétique en échelonnant la

durée du chauffage et évaluons le mercure de l'acétate mercurieux produit. Nous obtenons :

Durée de chauffage.	Poids de mercure séparé.
Un quart d'heure.....	0 ^{gr} ,361
Une demi-heure.....	0 ^{gr} ,463
Trois quarts d'heure.....	0 ^{gr} ,496
Une heure.....	0 ^{gr} ,454

Notons que dans les deux derniers essais, l'acétate mercurieux a noirci.

Ces poids de mercure représentent les diverses ordonnées d'une courbe qui passe par un maximum. Ce maximum tient en réalité à une défectuosité de l'expérience et nous verrons plus loin que lorsque le temps progresse, la ligne représentative du phénomène offre des ordonnées de plus en plus grandes. Si dans le cas présent nous observons un maximum, c'est que l'acétate mercurieux, à un moment donné, ne se trouvant plus en présence d'un excès d'acétate mercurique, s'est réduit à son tour en mercure qui n'a pas été recueilli en même temps que le sel mercurieux.

Aussi faisons une autre série d'essais et opérons cette fois sur l'acide oléique. Nous en chauffons des poids voisins de 0^{gr}, 500 avec 50 cc. de liqueur acétique et évaluons le mercure de l'acétate mercurieux produit en le rapportant au poids moléculaire de cet acide oléique.

Durée du chauffage.	Mercure séparé pour une molécule d'acide oléique.
Cinq minutes.....	255 gr.
Un quart d'heure.....	350,6

Cette fois l'acétate mercurieux n'a pas noirci et son poids a suivi une progression ascendante.

Cependant les chiffres trouvés sont encore entachés d'erreur. Nous rapportons à l'acide oléique tout le mercure séparé ; or, il nous faut tenir compte également de l'altération propre du milieu sous l'influence de l'ébullition.

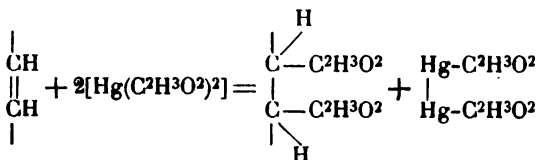
Cette altération, déjà signalée, est très minime pour un quart d'heure de chauffage mais prend plus d'importance quand le temps d'ébullition augmente. L'expérience suivante va nous le montrer :

Chauffons en guise de témoin 50 cc. de liqueur acétique au réfrigérant ascendant et prolongeons l'ébullition pendant une heure. Par le refroidissement, on recueille une certaine quantité d'acétate mercurieux dont le mercure, évalué suivant notre méthode, nous donne un poids de 0^{gr}, 2457.

Faisons maintenant une dernière expérience en portant une heure à l'ébullition dans les mêmes conditions 0^{gr}, 224 d'acide oléique. Il se forme un abondant dépôt d'acétate mercureux qui n'a pas noirci. On en dose le mercure qui se trouve être égal à 0^{gr}, 6379.

En retranchant de ce dernier poids celui du mercure obtenu dans le chauffage sans acide oléique et en rapportant la différence au poids moléculaire de cet acide oléique, on obtient un poids de 493^{gr}, 7.

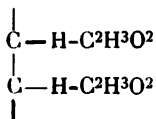
Les chiffres que nous obtenons après un certain temps de chauffe oscillent autour d'un poids moyen de 400 grammes. Ce poids correspond à la réaction principale qui peut se traduire ainsi :



Cette équation ne nous rend pas compte du mercure fixé sur la molécule d'acide oléique, fixation qui se fait en vertu d'une autre réaction. Il y a là un mécanisme spécial qui finalement produit aussi de l'acétate mercureux. C'est pourquoi nous trouvons un poids de mercure supérieur à 400 grammes.

Il est une constatation qui vient à l'appui de notre dire. Après un certain temps de chauffage, quand celui-ci se continue, l'accroissement du poids d'acétate mercureux ne se fait plus que lentement montrant bien que la réaction principale est en voie d'achèvement et que le sel mercureux qui continue de se former provient surtout d'une réaction secondaire.

Nous arrivons donc à un corps qui représente l'éther acétique d'un isoglycol.



Cet éther se maintient-il dans cet état dans le milieu acétique bouillant ?

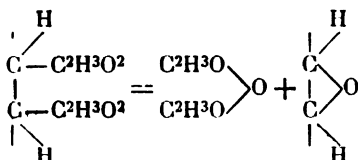
Pour nous en rendre compte, isolons suivant notre méthode l'acide transformé par une heure de chauffage dans notre milieu et prenons-en à chaud l'acidité moléculaire rapportée à l'acide oléique. Nous commettons de ce fait une petite erreur due au mercure fixé

sur la molécule. Nous verrons dans la suite que cette erreur est peu conséquente et ne peut influencer beaucoup sur les conclusions.

Or nous trouvons comme quantité de potasse fixée par une molécule d'acide oléique 55,27 au lieu de 56.

Nous pouvons donc affirmer que dans l'acide oléique transformé, on ne rencontre pas d'éthers acétiques qui dans ce cas auraient été saponifiés.

Ces éthers ne sont donc qu'une forme de passage. Sous l'influence de l'acide acétique bouillant, ils se détruisent en donnant de l'anhydride acétique et une fixation d'oxygène ce qui explique le brunissement accentué du liquide.



On doit donc avoir en fin de compte un acide glycidique et de l'anhydride acétique qui s'empare des traces d'eau du milieu pour redonner de l'acide acétique.

Une seconde question se pose ensuite. Le mercure fixé sur l'oléine ou l'acide oléique correspond-il à une combinaison définie ?

Ici encore nous pouvons répondre par la négative.

La courbe représentative du phénomène passe cette fois par un maximum véritable pour décroître ensuite de plus en plus avec la durée du chauffage.

C'est ce que l'expérience va nous montrer :

L'acide oléique ou l'oléine sont recueillis après chauffage dans notre milieu et le mercure dosé suivant la méthode déjà indiquée :

Opérons d'abord sur l'acide oléique.

Durée de l'ébullition.	Mercure fixé pour 100 gr. de matière organique.
Cinq minutes.....	15.2 %
Un quart d'heure.....	49.3
Une demi-heure.....	19.2
Une heure.....	8.3

On voit que le mercure fixé augmente rapidement pour décroître ensuite lentement quand le temps d'ébullition progresse. Nous avons vérifié qu'en aucun cas ces quantités de métal ne correspondent à une combinaison définie.

Le phénomène qui se passe est parallèle à celui de la formation

glycidique. S'il y a d'abord fixation d'une assez forte quantité de mercure pendant que se poursuit la formation d'acétate mercurieux résultat de la réaction principale, on voit ensuite ce mercure fixé diminuer petit à petit quand le temps progresse, alors que la quantité d'acétate mercurieux augmente toujours.

Faisons les mêmes opérations sur un corps gras tel que le beurre.

Chaufrons 4 fois 1 gramme du même échantillon avec 50 cc. de réactif en augmentant progressivement le temps d'ébullition.

Durée d'ébullition.	Mercure pour 100 gr. de matière organique.
Un quart d'heure.....	17.7 0/0
Une demi-heure.....	16.1
Trois quarts d'heure.....	12.6
Une heure.....	10.04

Ainsi se trouve confirmée cette diminution progressive avec la durée du chauffage.

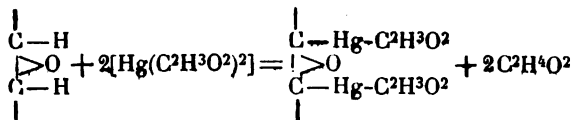
Sous quelle forme se trouve ce mercure ?

Pour répondre à cette question, commençons par isoler l'acide oléique ou l'oléine transformés. Ce sont des sirops bruns dont la couleur et la tendance à la cristallisation sont d'autant plus accentuées que la durée du chauffage a été plus longue. Ils sont facilement solubles dans le benzène, le sulfure de carbone, l'acétone, l'acide acétique. Dans l'alcool absolu, la solution ne se fait qu'après un temps d'ébullition.

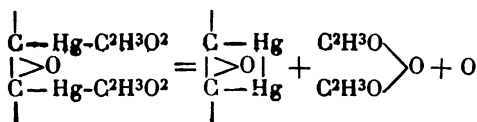
Si l'on dissout ces produits dans une solution de chlorure mercurique, dans l'alcool absolu ou dans l'acétone, on obtient immédiatement avec la solution alcoolique, au bout d'un certain temps avec la solution acétonique un lourd précipité blanchâtre de calomel.

On peut donc affirmer que le mercure fixé sur le corps gras est du mercure au minimum.

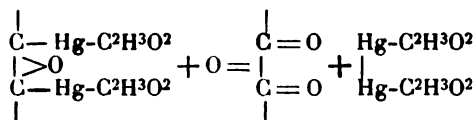
La réaction suivante donne l'explication du phénomène :



corps qui se transforme en partie en celui-ci :

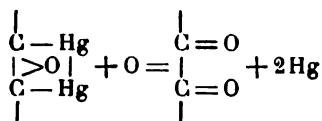


tandis qu'une autre partie fixe cet oxygène en donnant de l'acétate mercurieux et un corps cétonique.



Une transformation du même genre doit se passer dans le phénomène suivant :

On sait que le produit mercurisé, laissé longtemps au contact de l'air abandonne du mercure qui recouvre le fond du vase. L'oxygène de l'air doit intervenir sous l'influence du temps et réagir de cette façon.



Notons que ces transformations relatives à la fixation du mercure dans la molécule ne sont toujours qu'ébauchées et que la réaction principale, celle qui se passe à peu près complètement, consiste dans la production d'acétate mercurieux avec fixation d'oxygène sur la double liaison.

La petite quantité du produit bi-cétonique formé peut-elle se séparer au moyen de la phénylhydrazine ?

Nous avons tenté l'expérience et les résultats en ont été négatifs.

Quand on dissout de l'acide oléique mercurisé dans l'ac. acétique bouillant, si on y laisse tomber de la phénylhydrazine, celle-ci se décompose suivant un mode déjà vu (1). Il y a dégagement d'azote, précipitation de mercure et la matière grasse se sépare de l'acide acétique cristallisable en formant une couche huileuse mélangée de quelques cristaux. La purification et l'identification de ce corps nous ont paru irréalisables.

Il est donc impossible d'obtenir dans toutes ces réactions des produits de composition définie et l'on ne peut songer à appuyer les formules que nous avons établies sur l'analyse élémentaire.

Aussi pour en avoir la confirmation, force nous sera d'opérer d'une façon indirecte.

(Travail fait au laboratoire municipal de Paris.)

(1) *Journal de pharmacie et de chimie* du 16 avril 1905.

N° 77. — Sur les acides oxyaminés ; par M. Ernest FOURNEAU.

Dérivés aminés de l'acide phényllactique.

En essayant de déterminer la valeur de certaines fonctions au point de vue thérapeutique, j'ai été amené à étudier quelques amino-alcools et acides oxyaminés nouveaux.

On sait que beaucoup de corps très employés en médecine appartiennent à une de ces deux classes de corps. La cocaïne, l'eucaine- α , par ex., sont des acides oxyaminés éthérifiés ; l'eucaine- β , la tropacocaïne, la quinine, etc., dérivent d'aminoalcools. A cette dernière classe de composés se rattachent également la plupart des anesthésiques locaux récents : stovaïne, alypine et novocaïne.

J'ai déjà publié succinctement le résultat de mes recherches sur les amino-alcools à fonction alcoolique tertiaire et sur leurs dérivés acidylés dont l'un est justement la Stovaïne. (*C. R.*, 1904, février). J'ai observé que la question d'isomérisie jouait un rôle considérable dans les propriétés thérapeuthiques des aminoalcools, et il est incontestable que ceux d'entre eux qui possèdent une fonction alcoolique tertiaire sont des supports plus actifs que les autres.

L'étude physiologique des dérivés acidylés des éphédrines décrites par moi dans le journal de Ph. et de Chimie (1904, décembre), est très instructive à cet égard.

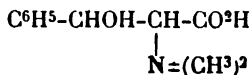
Dans mes recherches sur les aminoacides alcools, j'ai pu observer, quoique moins nettement, des faits analogues : les éthers sels de ces acides fonctionnent en effet comme des aminoalcools, l'éthérification de la fonction acide neutralisant complètement celle-ci.

La question de matière première jouant un grand rôle dans ces recherches de début où il s'agit de préparer des quantités parfois notables de substances destinées à l'expérimentation thérapeutique, j'ai dû m'adresser, pour m'orienter, à un produit d'un faible prix de revient et j'ai choisi l'acide *phényl-chlorolactique* qu'il est très facile de préparer en fixant l'acide hypochloreux sur l'acide cinnamique.

Le plus simple des dérivés aminés de l'acide phénylchlorolactique est connu depuis longtemps, c'est la phénylsérine qui a fait l'objet de recherches nombreuses de la part d'Erlenmeyer et d'Emile Fischer, mais il est curieux de constater que de même que pour les aminoalcools, la littérature est très pauvre sur les

dérivés des amines secondaires et primaires, probablement à cause du prix élevé des amines pures. Cependant pour atteindre le but que je me proposais, les amines secondaires sont d'une grande utilité parce qu'elles fournissent des dérivés aminés tertiaires dans lesquels seuls l'hydrogène de l'oxydrile est remplaçable par des restes acides, ce qui simplifie notablement le problème.

Acide phényldiméthylaminolactique.



42 gr. d'acide phénylchlorolactique pur et sec sont chauffés dans un matras de Würtz pendant 24 heures avec 150 co. d'une solution benzénique de diméthylamine à 25 0/0.

Après refroidissement complet, le contenu du matras est divisé en deux couches dont l'une qui est très épaisse et fluorescente se prend bientôt en une masse cristallisée. Cette masse est constituée par du chlorhydrate de diméthylamine, par l'acide cherché et par un peu du chlorhydrate de cet acide. Elle est essorée et soigneusement lavée avec de l'acétone qui enlève tout le chlorhydrate de diméthylamine. Le résidu est recristallisé dans de l'alcool à 90°. Les rendements atteignent 90 0/0.

L'acide cristallise en beaux cubes insolubles dans le chloroforme et dans l'acétone, très peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau. Il est neutre au tournesol.

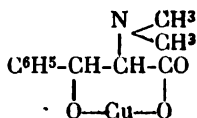
Chauffé dans un tube capillaire, il commence à fondre à 145° environ puis, vers 150°, il dégage beaucoup de gaz en augmentant de volume et en se transformant en un nouveau corps solide qui se décompose totalement vers 205°.

Analyse. — Substance séchée à 80°, 0^{gr},2487 donne 0^{gr},5320 CO² et 0^{gr},1717 H²O. Subs. 0.3905 donne 20^{cc},2 d'azote sous 769 mm. à 15° — calculé pour C¹¹H¹⁵O³N + H²O : C, 58.14; H, 7.45; N, 6.17 — trouvé : C, 58.30; H, 7.60; N, 6.13.

Sel de sodium. — S'obtient facilement en triturant l'acide avec une solution très concentrée de soude. La masse épaisse des fines aiguilles qui se sont formées est essorée sur plaques poreuses et le sel recristallisé dans l'alcool absolu. Fines aiguilles soyeuses, non hygroscopiques fondant à 144°. Ce sel de soude peut servir à préparer tous les autres sels.

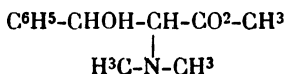
Sel de cuivre. — S'obtient soit en mélangeant la solution du sel de soude avec une solution concentrée de sulfate de cuivre, soit en chauffant rapidement au bain-marie une solution aqueuse de l'acide libre avec de l'oxyde de cuivre fraîchement précipité et finement divisé. Il faut éviter de chauffer longtemps car le sel de cuivre qui cristallise d'abord avec une molécule d'eau en paillettes bleu clair se transforme, si l'on fait bouillir la solution pendant un temps trop long, en sel anhydre bleu très foncé insoluble dans l'eau. Hydraté, le sel de cuivre cristallise donc en paillettes bleu clair avec une molécule d'eau qu'il perd à l'étuve avant 100° pour donner le sel anhydre foncé.

Il possède une structure anormale analogue cependant à celle qui a été signalée par Emile Fischer pour l'isosérine (*D. ch. G.*, 1902, p. 3795); le cuivre se partage en effet entre l'oxydryle alcoolique et le carboxyle.



Analyse. — 0^{gr},1854 séché à 110° donne 0^{gr},0542 CuO — calculé : Cu, 23.44; trouvé : 23.33.

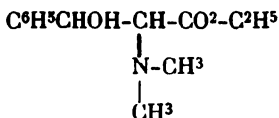
Phényldiméthylaminolactate de méthyle.



Acide aminé, 15 gr.; alcool méthylique, 135 gr.; ac. chlorhydrique gaz, 18 gr.

Chauffer une heure à reflux, puis chasser tout l'alcool dans le vide. Le résidu sirupeux est trituré avec de l'acétone et quelques gouttes d'alcool absolu jusqu'à ce qu'il soit devenu pulvérulent. Il pèse sec après essorage 13 gr. On le fait recristalliser dans 100 gr. d'acétone bouillant à laquelle on ajoute peu à peu de l'alcool absolu jusqu'à dissolution complète. Par refroidissement, le chlorhydrate de l'éther se sépare en aiguilles soyeuses très solubles dans l'eau et dans l'alcool fondant à 175° en se décomposant.

Analyse. — 0^{gr},3053 de subst. séchée à 110° donnent 0^{gr},1690 AgCl et 0^{gr},0129 H²O. — calculé pour C¹²H¹⁷O³NCl : 259.5; Cl, 13.6 — trouvé : Cl, 13.6.

Phényldiméthylaminolactate d'éthyle.

A. — Le *chlorhydrate* s'obtient comme le précédent en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique. Fines aiguilles fondant à 197°.

Analyse. — 0^{gr},2540 de subst. donnent 0^{gr},1338 AgCl — calculé : 12.8 de chlore — trouvé : 13.02.

Sel d'or peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Recristallisé dans l'eau bouillante, paillettes jaune foncé fondant à 162°.

Analyse. — Subst. séchée 3 heures à 110° : 0^{gr},2079 donnent 0^{gr},0712 Au — calculé pour C¹³H²⁰O³NCl⁴Au : Au, 34.2 — trouvé : Au : 34.1.

Sel de platine se décompose sans fondre à 203°. Assez soluble dans l'eau.

B. — La *base libre* s'obtient pure en décomposant le chlorhydrate par l'oxyde d'argent.

Chlorhydrate de l'éther : 5 gr.; oxyde corresp. à AzO³.Ag : 3.8; chloroforme, Q.S.

Agiter vivement, filtrer, chasser le chloroforme dans le vide et distiller le résidu.

La base passe tout entière sans décomposition à 170-171° sous 24 mm. On sait que les éthers des acides oxyaminés à fonction amine primaire ne sont pas distillables sans décomposition (E. Fischer, *loc. cit.*).

C. — *Dérivé benzoylé.*

L'éther benzoylé se prépare en traitant le chlorhydrate de la base par le chlorure de benzoyle en présence de bicarbonate de soude :

Chlorhydrate.....	2,50
Eau	30
Chlorure de benzoyle.....	5
Bicarbonate de soude.....	q. s.

Ajouter peu à peu le chlorure et le bicarbonate à la solution du chlorhydrate et agiter vivement. A la fin, la masse pâteuse est extraite avec de l'éther. Dessécher l'éther et précipiter la base à

l'état de chlorhydrate par HCl dissous dans l'éther anhydre. Une huile se sépare. On ajoute alors un peu d'acétone et on râcle les parois du vase, ce qui détermine la précipitation. Recrystalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Fines aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'acétone et dans l'eau, fondant à 172-173°.

Comme on le voit, ce corps possède, groupées sur un noyau simple, toutes les fonctions essentielles de la cocaïne. Posé sur la langue il détermine progressivement une sensation d'anesthésie qui se prolonge un certain temps, mais le peu de solubilité de ce corps et sa réaction beaucoup trop acide s'opposent à son emploi en thérapeutique.

Analyse. — Substance desséchée à 120° : 0^{gr},2988 donnent 0^{gr},0228 H²O et 0^{gr},1032 AgCl — calculé pour C²⁰H²⁴O⁴ClN : 377.6; Cl, 9.40 — trouvé : Cl, 9.24.

Action de la diméthylamine sur les éthers phénylchlorolactiques.

Lorsqu'on fait agir en solution benzénique la diméthylamine en excès sur le chloracétate d'éthyle, par exemple, on obtient presque exclusivement le diméthylaminoacétate d'éthyle, la fonction éther étant très peu atteinte (Willstaetter).

Avec le phénylchlorolactate d'éthyle ou de méthyle, il en est autrement; il ne se forme pas trace de phényldiméthylaminolactate d'éthyle mais, de deux choses l'une :

Si la diméthylamine n'est pas en excès, il se fait en même temps plusieurs corps qui sont :

La diméthylamide de l'acide phényldiméthylaminolactique.

La diméthylamide de l'acide phénylchlorolactique.

Le phénylglycidate d'éthyle.

Les autres amines agissent de même, c'est-à-dire qu'elles attaquent à la fois toutes les parties vulnérables de la molécule.

Si l'amine est en excès, c'est exclusivement l'amide de l'acide phénylaminolactique qui se fait.

I. — Action de la diméthylamine sans excès :

Phénylchlorolactate d'éthyle	60
Diméthylamine gaz	25
Benzène	125

Laisser en contact 15 jours.

Le liquide est rempli de longues aiguilles de chlorhydrate de diméthylamine qu'on essore rapidement. La solution benzénique

est traitée par l'acide chlorhydrique qui s'empare des corps basiques. On a donc deux solutions : une solution benzénique et une solution acide contenant les bases

A. — *Diméthylamide de l'acide phénylchlorolactique.*

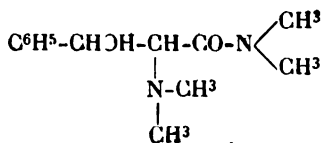
La solution benzénique évaporée laisse déposer un corps cristallisé fortement souillé d'huile, qu'on lave à l'éther. Le corps solide maintenant tout à fait blanc est recristallisé dans l'alcool étendu et se sépare de ce dissolvant en grands cristaux en feuilles de fougère, insolubles dans l'éther et dans l'eau froide, peu solubles dans le benzène froid, solubles dans l'alcool, fondant à 140°. C'est la diméthylamide de l'acide phénylchlorolactique

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHOH-CHCl-CO-N} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

Analyse. — 0^{gr},5908 de subst. desséchée à 110° donnent 0^{gr},3745 AgCl (Carius); 0^{gr},4544 de subst. desséchée à 110° donnent 24 cc. N sous 766 mm. à 16° — calculé pour C¹¹H¹⁴O²NCl: Cl, 15.60; N, 6.16 — trouvé : Cl, 15.68; N, 6.20.

L'amide chlorée est insoluble dans les acides et dans les bases, et extrêmement stable vis-à-vis de ces dernières. Il faut la chauffer avec de la potasse très concentrée pour qu'elle abandonne de la diméthylamine. A froid, la décomposition est très lente et il semble que la présence de chlore donne une grande fixité à la liaison de la diméthylamine avec le carboxyle. Traitée en tube scellé par de la diméthylamine à la température de 130° environ, elle se transforme intégralement en l'amide de l'acide phényldiméthylaminolactique qui est décrit plus loin.

B. — *Diméthylamide de l'acide phényldiméthylaminolactique.*



La solution acide est traitée par du carbonate de soude. Un corps solide se sépare qui est extrait avec du chloroforme; le chloroforme évaporé abandonne l'amide qu'on fait recristalliser dans huit fois son poids d'eau.

Fines aiguilles groupées en houppes, très solubles dans l'alcool et dans le chloroforme, peu solubles dans l'éther et dans l'eau, fondant à 148°. Réaction fortement basique; bleuit le tournesol et

donne des sels neutres. Dans certaines conditions de température et d'humidité, ce corps cristallise de l'éther en grands cristaux de plus d'un cent. de côté, transparents, contenant une molécule d'eau qu'ils perdent à la température ordinaire en devenant opaques.

Analyse. — 1° 0^{gr},3444 de subst. séchée à 110° donnent 0^{gr},8318 CO² et 0^{gr},2706 H²O;

2° 0^{gr},3616 de subst. séchée à 110° donnent 0^{gr},8750 CO² et 0^{gr},2818 H²O;

3° 0^{gr},3546 de subst. séchée à 110° donnent 0^{gr},8558 CO² et 0^{gr},2726 H²O;

4° 0^{gr},4090 donnent N=43^{cc},5 à 21° sous 767 mm. — calculé pour C¹³H²⁰O²N²: C, 66.10; H, 8.47; N, 11.85. — Trouvé (moyenne): C, 66.06; H, 8.54; N, 12.02.

Le chlorhydrate cristallise d'un mélange d'alcool et d'éther en cristaux prismatiques courts fondant à 210°.

Analyse. — 0^{gr},3032 de subst. séchée à 110° donnent 0^{gr},1596 AgCl; 0^{gr},3336 de subst. séchée à 110° donnent 0^{gr},1735 AgCl — calculé pour C¹³H²⁰O²N²HCl: Cl, 13.00 — trouvé: Cl, 13.00 et 12.86.

Le chloroplatinate cristallise de l'alcool en fines aiguilles rouge orangé, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fondant à 118°.

Le chloraurate est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et cristallise d'un mélange de ces deux liquides en beaux cristaux jaune canari fondant à 81° et se décomposant peu à peu à partir de 110°.

Analyse. — 0^{gr},4036 de subst. donnent 0^{gr},1378 Au; 0^{gr},1328 donnent 0^{gr},0450 — calculé pour C¹³H²¹O²N²Cl³Au: Au, 84.2 — trouvé: Au, 84.1 et 83.9.

L'éther benzoylé de l'amide précédente s'obtient très aisément et quantitativement en faisant agir le chlorure de benzoyle sur l'amine amide en présence de pyridine.

On mélange 2^{gr},50 de base, 7 gr. de pyridine, 2 gr. de chlorure de benzoyle et on abandonne un jour à froid. On traite alors par l'HCl étendu et on agite avec de l'éther qui dissout la pyridine. La solution acide traitée par du carbonate de soude laisse déposer un corps cristallisé qu'on essore et qu'on lave soigneusement. On le fait recristalliser dans l'acétone. Beaux cristaux tabulaires, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme et dans l'alcool bouillant. Il fond à 156°

Son chlorhydrate s'obtient en traitant sa solution alcoolique par une solution d'acide HCl dans l'éther. Longues houppes soyeuses non hygroscopiques, très amères, à réaction franchement acide fondant à 200° en se décomposant.

Le chloroplatinate cristallise de l'alcool en paillettes rouge clair fondant à 180°.

Analyse du benzoylé. — 0^{gr},3282 de subst. séchée à 110° donne 0^{gr},8450 C et 0^{gr},2078 H — calculé pour C²⁰H²⁴O⁴N² : C, 70.58; H, 7.05 — trouvé : C, 70.35; H, 6.98.

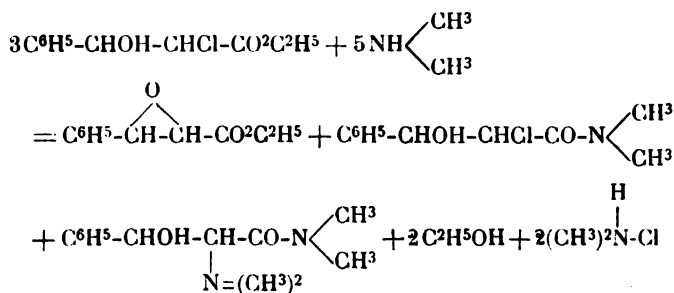
II. — Action de la diméthylamine en grand excès sur le phénylchlorolactate d'éthyle.

Il se fait presque exclusivement l'amine amide précédente sans trace d'amide chlorée intermédiaire. Si la solution benzénique de diméthylamine est très concentrée (30 0/0) la plus grande partie de l'amine amide cristallise et remplit le flacon où se fait la réaction d'une bouillie épaisse et cristalline.

L'action de la diméthylamine sans excès donne des indications intéressantes sur l'affinité des diverses fonctions qui agissent sur elle et sur l'influence exercée par l'oxydryle dans les acides oxyhalogénés. On voit, qu'il ne se fait pas trace d'éther aminé mais, au contraire, beaucoup d'amide chlorée. Contrairement à ce qui se passe avec l'éther chloracétique, ici, c'est surtout la fonction éther qui agit le plus vivement.

Si on emploie moins encore de diméthylamine, par exemple une seule molécule pour une molécule d'éther phénylchlorolactique, alors il se fait surtout de l'amide chlorée, relativement peu d'amine amide et une notable quantité de phénylglycidate d'éthyle, c'est-à-dire l'oxyde d'éthylène correspondant au phénylchlorolactate d'éthyle.

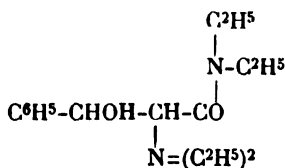
La réaction peut donc être formulée de la façon suivante quand on n'emploie pas un excès de diméthylamine :



La formation de phénylglycidate d'éthyle indique que le remplacement de l'halogène par la diméthylamine n'est pas immédiat mais a lieu, au moins en partie, par l'intermédiaire de l'oxyde d'éthylène. Si on mélange en effet le phénylglycidate d'éthyle avec un excès de diméthylamine, la combinaison est immédiate et en évaporant la solution on trouve exclusivement l'amine amide identique à celle qui provient du phénylchlorolactate d'éthyle.

III. — Action de la diéthylamine sur le phénylchlorolactate d'éthyle.

Diéthylamide de l'acide phényldiéthylaminolactique.

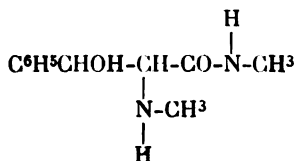


— La diéthylamine donne lieu aux mêmes phénomènes que la diméthylamine. Si on emploie un grand excès de base, on obtient exclusivement l'amine amide représentée par la formule. Ce corps cristallise d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole en longues aiguilles soyeuses beaucoup plus solubles dans tous les dissolvants que le dérivé diméthylaminé correspondant. Il fond à 92-93°.

La diéthylamide chlorée qui se forme lorsque la diéthylamine est insuffisante cristallise d'un mélange d'alcool et d'éther en fines aiguilles fondant à 149°.

IV. — Action de la monométhylamine sur le phénylchlorolactate d'éthyle.

Méthylamide de l'acide méthylaminophényllactique.



— On abandonne à lui-même, pendant 8 jours, le mélange suivant :

Ether phényllactique, 25 gr. ;

Solution benzénique de méthylamine au 1/6, 78 gr.

Essorer le chlorhydrate de méthylamine et le laver au chloroforme pour enlever la méthylamide qui s'est séparée en même temps. On mélange les eaux de lavage chloroformiques aux eaux-mères benzéniques et on traite le tout comme d'habitude.

La méthylamide isolée pèse 15 gr. ; on la fait recristalliser dans l'acétone en présence de noir animal. Fines aiguilles brillantes, soyeuses, fondant à 153° ; très peu solubles dans le benzène, insolubles dans l'éther de pétrole, très solubles dans l'acétone chaud, très peu solubles dans l'acétone froid, très solubles dans l'alcool chaud et dans le chloroforme.

Analyse. — 1° 0^{gr},3302 de subst. donnent 0^{gr},7664 CO² et 0^{gr},2336 H²O ;

2° 0^{gr},3624 de subst. donne 41.2 N sous 563 mm. à 16° — calculé pour C¹¹H¹⁶O².N² : C, 63.46 ; H, 7.68 ; N, 13.46 — trouvé : C, 63.41 ; H, 7.81 ; N, 13.3.

Le chlorhydrate cristallise de l'alcool ordinaire en petits cristaux brillants non hygroscopiques solubles dans l'eau. Chauffés dans un tube capillaire, ils se ramollissent vers 192° et fondent vers 215° en se décomposant.

Analyse. — 0^{gr},5990 de subst. donnent 0^{gr},043 H²O et 0^{gr},3242 AgCl — calculé pour C¹¹H¹⁷O²NCl + H²O : H²O, 7.2 ; Cl, 14.55 — trouvé : H²O, 7.17 ; Cl, 14.40.

L'amide chlorée reste dans la solution benzénique après qu'elle a été traitée par l'acide chlorhydrique. On en obtient 2 à 3 gr. qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant auquel on ajoute de l'éther jusqu'à ce qu'un trouble se produise. Fines aiguilles brillantes fondant à 141°.

L'iodométhylate s'obtient facilement en dissolvant la base dans l'alcool méthylique, puis en ajoutant à la solution de l'iodure de méthyle. Le mélange s'échauffe et, après quelques heures, des cristaux prismatiques se séparent, qu'on lave à l'acétone. Ils fondent vers 205° en se décomposant.

Dosage d'iode. — 0^{gr},3456 de subst. donnent 0^{gr},2218 d'AgI — calculé : 34.9 — trouvé : 34.6.

(Travail fait au laboratoire des recherches des établissements
Poulenc frères.)

N° 78. — Sur le dosage de l'extrait sec des laits ; par M. G. HINARD.

La principale cause d'incertitude, dans le dosage de l'extrait sec des laits, est la décomposition progressive des substances albu-

minoïdes, sous l'influence d'un chauffage prolongé. Même si l'on opère, suivant Adam, sur du lait préalablement coagulé par quelques gouttes d'acide acétique, et en ayant soin d'agiter la masse au cours de la dessiccation, il est impossible d'obtenir, à la température de 95-100°, des extraits qui ne soient plus ou moins brunis — signe d'une altération profonde des matières.

J'ai essayé d'obvier à cet inconvénient ; et, dans ce but, je me suis adressé au formol, qui, ainsi que l'a montré M. Trillat, fournit un coagulum poreux, friable, de dessiccation plus aisée que le coagulum obtenu par les procédés usuels. En outre, je pensais que le formol, créant au-dessus de la couche d'extrait une atmosphère fortement réductrice, s'opposerait à l'oxydation des substances sous l'influence de la température.

L'expérience a confirmé mes prévisions. 10 cc. de lait, additionnés de 3 gouttes de formol, puis coagulés par 5 ou 6 gouttes d'acide acétique (à 15 0/0 d'acide cristallisable), donnent, à la température de 95-100°, un résidu sec seulement jaunâtre, qui, dégraissé, devient parfaitement blanc. L'exagération même de la durée du chauffage n'a plus alors qu'un inconvénient négligeable. C'est ainsi que j'ai pu chauffer un extrait sec de lait pendant cinq journées à l'étuve, sans le brunir, et sans que la différence entre les deux pesées extrêmes ait excédé 1^{er},2 par litre de lait. Un autre échantillon de 10 cc., ayant fourni au bout de 8 h. de chauffage 1^{er},812 d'extrait, donnait 1^{er},310 au bout de 14 heures.

Sans doute, il reste une très petite quantité de formol combiné aux substances azotées du lait ; toutefois, en opérant toujours avec des doses égales de réactif, les résultats sont absolument concordants. Surtout, je pense qu'il y a là un moyen pratique de supprimer les écarts, parfois considérables, que l'on observe entre les analyses de deux opérateurs. Et c'est pourquoi j'ose solliciter l'attention de la *Société chimique* sur cette très légère contribution à l'analyse d'une matière alimentaire, dont la recherche et l'évaluation de la fraude la plus courante, sont précisément basées sur le dosage du résidu fixe (1).

(1) L'aldéhyde formique du commerce (à 40°) laissant un résidu fixe à 95-100°, il est bon de le déterminer une fois pour toutes, afin de le retrancher du poids d'extrait trouvé. Ce résidu est d'ailleurs très faible : je l'ai trouvé, pour 3 gouttes de formol, égal à 1 milligr.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Du rôle du foie dans la formation des chromogènes indoxyliques ; Cl. GAUTIER et Ch. HERVIEUX (*C. R. Soc. biol.*, 2 février 1907, p. 201). — L'urine normale de la grenouille d'hiver à jeun ne contient pas, ou ne contient que très peu de chromogène indoxylrique ; l'indol injecté sous la peau de cette grenouille (1^{mm} environ) réapparaît dans l'urine sous forme de chromogène indoxylrique ; après extirpation du foie de la grenouille, l'injection sous-cutanée d'indol ne détermine l'apparition du chromogène indoxylrique urinaire qu'en très minime quantité et très tardivement.

Le foie paraît donc être l'organe essentiel de la transformation de l'indol en chromogène indoxylrique. ARTHUS.

Sur le dédoublement des glucosides dans l'intestin ; A. FROUIN et P. THOMAS (*C. R. Soc. biol.*, 9 février 1907, p. 227). — Le suc intestinal fourni par l'anse sequestrée de Thiry-Vella dans les 2 ou 3 heures qui suivent le repas contient peu d'éléments figurés ; séparé de ces éléments figurés, il n'exerce aucune action sur les glucosides, amygdaline, arbutine, salicine.

Le suc intestinal fourni dans les heures suivantes contient de nombreuses cellules ; centrifugé aussitôt recueilli et débarrassé ainsi de ses cellules, il n'exerce pas d'action sur les glucosides ; abandonné 24 heures au contact de ces cellules, puis centrifugé, il possède une légère action sur les glucosides.

Les dépôts cellulaires ou leurs macérations dans l'eau salée hydrolysent bien les glucosides.

Il ne s'agit pas là de phénomènes microbiens. ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 MAI 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. MENIER (Henri), industriel, 8, rue Alfred-de-Vigny, à Paris;

M. COURoux, au laboratoire de M. BÉHAL à l'Ecole de pharmacie;

M. HASENFRATZ (Victor), préparateur de chimie au Muséum d'histoire naturelle, 53, rue Vallier, à Levallois-Perret (Seine).

Est nommé membre non résident :

M. RILLIET, rue du Sommerard, à Paris.

Est proposé pour être membre résident :

M. AUDOUIN, chimiste, 8, place de la Madeleine, à Paris, présenté par MM. BÉHAL et CHOAY.

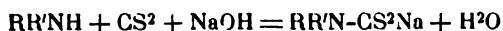
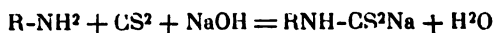
M. Ch. GIRARD a envoyé un mémoire intitulé : *Sur la distillation des vins dans le vide*.

M. COFFIGNIER a envoyé une note sur la composition du sulfure industriel de zinc.

M. LAZENNEC entretient la *Société chimique* des recherches effectuées par lui, en collaboration avec M. Moureu, sur l'hydratation des amides des acides α - β acétyléniques.

M. GUILLET expose les méthodes qui lui ont permis de faire une étude approfondie des alliages étain-nickel.

M. DELÉPINE prépare les alcooyl- et dialcoylthiosulfocarbamates de sodium par les réactions :



que l'on peut effectuer en solution aqueuse. Les sels formés cristallisent bien; par double décomposition ils forment le plus souvent des sels insolubles; ceux qui dérivent des amines secondaires sont généralement solubles dans les solvants organiques : éther, chloroforme, benzène, sulfure de carbone. Quelques-uns sont très colorés. Leur formation permet d'*extraire* un métal de ses solutions au moyen des solvants précités.

Enfin tous les sels sodiques se prêtent aux réactions mêmes des thiosulfocarbamates d'amines, en économisant la moitié de l'amine. Il cite leur emploi pour la préparation des sénévols, qu'il améliore encore en substituant l'acétate diplombique au chlorure mercurique.

M. DELANGE communique le résultat de ses recherches sur l'action du PCl^5 sur quelques composés aromatiques renfermant la complexe $CH^2 < \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 79. — Relations entre la conductibilité moléculaire des électrolytes et la dilution; par M. Maurice PRUD'HOMME.

PREMIÈRE PARTIE.

Si l'action ionisante de l'eau est due à la minime proportion d'ions libres qu'elle renferme, on peut la comparer à l'action qu'une faible quantité d'acide exerce pour déterminer, par exemple, l'inversion du sucre de canne. Or, ce dernier phénomène est représenté en fonction du temps par l'expression :

$$\text{Log} \left(\frac{1}{1-x} \right) = at$$

où a est une constante.

En remplaçant pour les électrolytes t par une fonction simple

du volume $v^{\frac{1}{n}}$, et en appelant λ la proportion d'électrolyte ionisé, on arrive à l'équation :

$$\text{Log} \left(\frac{1}{1-\lambda} \right) = a v^{\frac{1}{n}}$$

où a et n sont des constantes pour un électrolyte donné.

Cette relation se vérifie d'une manière très satisfaisante entre des limites étendues de variation de la dilution.

Si l'on prend pour unité la conductibilité moléculaire correspondant à la dilution expérimentale la plus grande (10000 litres généralement) et si l'on appelle Λ la conductibilité moléculaire pour une dilution quelconque, λ est égal à $\frac{\Lambda}{\Lambda_{10000}}$, puisque la conductibilité est proportionnelle à la dissociation électrolytique.

Les conductibilités moléculaires, employées pour les calculs, correspondant à la température de 18°, ont été tirées des *Physikalisch chemische Tabellen*, de Landolt et Börnstein (1905).

J'appellerai a coefficient volumétrique de dissociation ou de conductibilité moléculaire et $\frac{1}{n}$, exposant volumétrique.

1° Les électrolytes univalents, chlorures, bromures, iodures, fluorures et sulfocyanures des métaux univalents (Li, Na, K, Rb, Cs, NH⁺) correspondent à $n=6$ ou à une valeur très voisine.

Valeurs de a .

v .	KCl ($n=6,1$).	NaCl ($n=5,9$).	KI ($n=6$).	NH ⁺ Cl ($n=6$).	LiCl ($n=5,9$).	KBr ($n=6,2$).
1	0,622	0,505	0,727	0,613	0,450	—
2	0,611	0,533	0,659	0,593	0,492	0,591
5	0,603	0,551	—	0,577	0,523	0,617
10	0,602	0,560	0,620	0,575	0,538	0,613
20	0,603	0,566	0,616	0,585	0,548	0,611
50	0,606	0,569	0,612	0,588	0,554	0,611
100	0,605	0,570	0,608	0,589	0,556	0,612
200	0,604	0,569	0,606	0,583	0,556	0,612
500	0,602	0,567	0,605	0,579	0,554	0,611
1000	0,602	0,566	0,610	0,578	0,561	0,614
2000	0,611	0,569	0,623	0,581	0,555	0,620
5000	0,625	0,610	0,645	0,606	0,595	0,667

De $v=5$ à 10 litres, jusqu'à $v=2000$ litres, les valeurs de a sont sensiblement les mêmes.

2° Les chlorures des métaux bivalents correspondent à une valeur de n comprise entre 6 et 5. Les valeurs moyennes de a sont :

$\frac{1}{2}$ CaCl ² ($n=5,2$).	$\frac{1}{2}$ MgCl ² ($n=5,2$).	$\frac{1}{2}$ BaCl ² ($n=5,2$).	$\frac{1}{2}$ ZnCl ² ($n=4,9$).
0,407	0,406	0,403	0,370

3° Les sulfates de métaux univalents correspondent à une valeur de n comprise entre 5 et 4.

Valeurs de a .

n .	$\frac{1}{2} \text{Na}^2\text{SO}^4 (n=4,5).$	$\frac{1}{2} \text{K}^2\text{SO}^4 (n=4,5).$
1	0,267	0,344
2	0,289	0,341
5	0,315	0,337
10	0,321	0,336
20	0,316	0,336
50	0,324	0,338
100	0,325	0,336
200	0,325	0,337
500	0,323	—
1000	0,315	0,328
2000	0,313	0,327
5000	0,314	0,341

4° Les sulfates des métaux bivalents, électrolytes à deux ions bivalents, correspondent à une valeur de n voisine de 3.

Valeurs de a .

n .	$\frac{1}{2} \text{ZnSO}^4 (n=3,1).$	$\frac{1}{2} \text{CuSO}^4 (n=3,1).$	$\frac{1}{2} \text{MgSO}^4 (n=3,3).$
1	0,118	0,116	0,132
2	—	—	—
5	0,114	0,108	0,133
10	0,110	0,105	0,130
20	0,108	0,103	0,127
50	0,107	0,103	0,127
100	0,107	0,103	0,127
200	0,108	0,105	0,127
500	0,107	0,105	0,127
1000	0,107	0,106	0,128
2000	0,106	0,106	0,129
5000	0,110	0,125	0,134

5° Les nitrates des métaux univalents correspondent à une valeur de n comprise entre 5 et 6. Les valeurs moyennes de a sont :

$\text{KNO}^3 (n=5,5).$	$\text{AgNO}^3 (n=5,5).$
0,529	0,512

6° Les nitrates des métaux bivalents correspondent à une valeur de n comprise entre 5 et 4. Les valeurs moyennes de a sont :

$\frac{1}{2} \text{Pb}(\text{NO}^3)^2 (n=4).$	$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{NO}^3)^2 (n=4,2).$	$\frac{1}{2} \text{Ca}(\text{NO}^3)^2 (n=4,9).$
0,260	0,295	0,370

7° Pour les *demi-électrolytes*, $n=2$ ou une valeur très voisine :

Valeurs de a .

ν .	$C^2H^4O^2$ ($n=1,9$).	NH^4-OH ($n=2$).	$C^2H^4O^2$ ($n=2,05$).	NH^4-OH ($n=2,05$).
1	0,0053	0,0073	0,00158	0,00162
2	0,0056	0,0078	0,00171	0,00176
5	0,0057	0,0085	0,00177	0,00192
10	0,0056	0,0087	0,00179	0,00197
20	0,0056	0,0087	0,00180	0,00195
50	0,0056	0,0088	0,00186	0,00195
100	0,0055	0,0086	0,00181	0,00189
200	0,0055	0,0087	0,00185	0,00187
500	0,0054	0,0095	0,00181	0,00189
1000	0,0055	0,0101	0,00178	0,00187
2000	0,0060	0,0122	0,00181	0,00185
6000	0,0067	—	0,00169	0,00199
10000	—	—	0,00169	—
	$\Lambda_{1000} = 107$	$\Lambda_{5000} = 53$	$\Lambda_{\infty} = 364$	$\Lambda_{\infty} = 238$

En prenant pour unité la conductibilité moléculaire limite Λ_{∞} , la valeur de a , tout en diminuant, reste sensiblement constante pour la valeur de $n=2$, *ce qui n'est pas le cas des bons électrolytes*. Dans ces conditions, $\lambda = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \gamma$, coefficient de dissociation électrolytique ou d'ionisation.

M. Ostwald a montré que les demi-électrolytes sont régis par l'équation d'équilibre :

$$\frac{\gamma^2}{\nu(1-\gamma)} = K$$

qui, dans le cas où γ est très petit, se réduit à :

$$\frac{\gamma^2}{\nu} = K'$$

K et K' étant des constantes.

Ces deux relations combinées avec l'équation $\text{Log.} \left(\frac{1}{1-\gamma} \right) = a\nu^{\frac{1}{n}}$ donnent les deux relations nouvelles :

$$\text{Log.} \left(\frac{1}{1-\gamma} \right) \times \frac{1-\gamma}{\gamma^2} \times \nu^{\frac{n-1}{n}} = A$$

$$\text{Log.} \left(\frac{1}{1-\gamma} \right) \times \frac{\nu^{\frac{n-1}{n}}}{\gamma^2} = A'$$

où A et A' sont des constantes. Ces relations se vérifient numériquement d'une manière très satisfaisante pour $n=2$, $\frac{n-1}{n}=\frac{1}{2}$, ou une valeur très voisine. Pour l'acide acétique, par exemple, on aura avec $n=1.95$, $\frac{n-1}{n}=\frac{1}{2.05}$:

v .	$K' \times 10^4$.	$A' \times 10^4$.
8	0,180	0,0101
16	0,179	0,0101
32	0,182	0,0101
64	0,179	0,0100
128	0,179	0,0101
256	0,180	0,0102
512	0,180	0,0104
1024	0,177	0,0107

Les valeurs de K' sont celles qui ont été indiquées par M. Ostwald.

En résumé, la conductibilité moléculaire des électrolytes et des demi-électrolytes est caractérisée par le coefficient volumétrique α et l'exposant volumérique $\frac{1}{n}$. Le coefficient volumétrique diffère peu pour les sels d'un même acide, si les métaux ont la même valence : il est d'autant plus grand que l'exposant volumétrique est plus petit, et ses valeurs extrêmes sont environ dans le rapport de 6 à 1, pour les bons électrolytes.

La valeur de n varie entre $n=6$, pour les électrolytes univalents, et $n=2$, pour les demi-électrolytes. Les électrolytes à deux ions bivalents correspondent à $n=3$.

On peut remarquer que $v^{\frac{1}{3}} = \frac{v}{v^{\frac{2}{3}}}$ représente, à un facteur numérique près, le rapport du volume à la surface du cube ou de la sphère de volume v et que $v^{\frac{1}{6}}$ et $v^{\frac{1}{2}}$ représentent respectivement les puissances $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$ de ce rapport.

Le coefficient volumétrique des acides HCl et NO^3H est à peu près le même ($\alpha=0.780$) : il est supérieur à celui des sels correspondants des métaux univalents. Le coefficient volumétrique de $\frac{1}{2} \text{SO}^4\text{H}^2$ est compris entre celui des sulfates des métaux univalents et celui des sulfates des métaux bivalents.

La valeur de n est sensiblement la même pour les acides HCl et NO^3H ($n=5.7$ et $n=5.5$) et les chlorures ou les nitrates des métaux univalents. Pour l'acide sulfurique, la valeur de n est sensiblement la même que pour les sulfates des métaux bivalents ($n=3.2$).

DEUXIÈME PARTIE.

Sil'on tente d'appliquer la formule $\text{Log.} \left(\frac{1}{1-\lambda} \right) = av^{\frac{1}{n}}$, en remplaçant λ par γ , c'est-à-dire en prenant pour unité Λ_∞ , on constate, pour les électrolytes univalents, par exemple, à partir de $v=200$, une certaine constance dans les valeurs de a , avec une valeur de n comprise entre 8 et 9.

Mais il existe des relations plus générales et plus intéressantes entre le coefficient d'ionisation et le volume du dissolvant.

Si la conductibilité électrique est bien proportionnelle à la quantité d'électrolyte dissocié, on est en droit de poser l'équation :

$$\gamma \times v^{-\frac{1}{n}} = \text{const. (1)}$$

qui n'est qu'une identité, car la conductibilité est proportionnelle au rapport $\frac{S}{l}$ de la section à la longueur, lequel peut toujours se représenter par une puissance fractionnaire du volume, $v^{\frac{1}{n}}$, n étant >1 .

Comme le phénomène est réversible, $(1-\gamma)$ augmente quand v diminue, et diminue quand v augmente ; $(1-\gamma)$ pourra donc être inversement proportionnel à une puissance fractionnaire du volume.

L'équation

$$(1-\gamma) \times v^{\frac{1}{n'}} = \text{const. (2)}$$

se vérifie convenablement, comme la première, à partir de $v=100$ ou $v=200$ (1).

n prend 3 valeurs différentes, suivant la nature de l'électrolyte.

Pour les électrolytes univalents, $n=81=3^4$; pour les électro-

(1) Cette relation, qui peut se mettre sous la forme $\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda_\infty} = Av^{\frac{1}{n}}$ dans le cas des électrolytes univalents, est analogue à celle qui a été proposée par M. le prof. P. Muller, de Nancy, $\Lambda_\infty - \Lambda = Av^{\frac{1}{2.4}}$.

lytes renfermant un ion bivalent, $n=54=2+3^3$, et pour les électrolytes à deux ions bivalents, $n=18=2+3^2$.

Les valeurs de n' sont comprises entre 2 et 3 et voisines de 2.

Valeurs des constantes $\times 100$.

v .	NaCl.		KCl		NaCl.
	$\gamma \times v^{-1/81}$.	$(1-\gamma) \times v^{1/2,2}$.	$\gamma \times v^{-1/81}$.	$(1-\gamma) \times v^{1/2,2}$.	$\gamma \times v^{-1/81}$.
100	88,37	52,39	88,90	47,85	87,94
200	89,18	53,24	89,57	48,57	88,99
500	89,67	53,44	89,91	49,22	88,86
1000	89,62	53,13	89,86	49,43	89,71
2000	89,52	52,86	89,64	48,75	89,53
5000	89,03	52,33	89,09	49,45	88,89
10000	88,52	53,95	88,53	52,63	88,63

v .	$\frac{1}{2}$ BaCl ² .		$\frac{1}{2}$ CaCl ² .	$\frac{1}{2}$ Ca(NO ³) ² .	$\frac{1}{2}$ Na ² SO ⁴ .	$\frac{1}{2}$ MgSO ⁴ .
	$\gamma \times v^{-1/54}$.	$(1-\gamma)v^{1/2,4}$.	$\gamma \times v^{-1/54}$.	$\gamma \times v^{-1/54}$.	$\gamma \times v^{-1/54}$.	$\gamma \times v^{-1/18}$.
100	80,56	83,52	80,16	79,59	79,18	50,55
200	82,19	84,48	81,66	88,41	81,39	53,93
500	83,50	84,06	82,84	82,69	83,21	52,73
1000	83,80	84,64	83,20	83,17	83,63	54,01
2000	83,72	85,92	83,10	83,17	83,81	53,78
5000	83,35	83,50	82,56	82,74	83,38	52,50
10000	82,77	84,94	82,01	82,19	83,00	51,79

Les équations (1) et (2) donnent les nouvelles relations :

$$\gamma(1-\gamma) \times v^{\frac{1}{p}} = \text{const.} \quad (3)$$

$$\frac{\gamma}{1-\gamma} \times v^{-\frac{1}{p}} = \text{const.} \quad (4)$$

L'équation (4) est de forme analogue, mais plus simple, à celles de Rudolphi et de van t'Hoff :

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v^{1/2}} = \text{const.}$$

$$\frac{\gamma^3}{(1-\gamma)^2 v} = \text{const.}$$

Celles-ci se déduisent des équations (1) et (2), en élevant la première au carré ou au cube, et en divisant respectivement par la seconde ou son carré.

En remplaçant n et n' par les valeurs $n=81$ et $n'=2,2$, qui s'appliquent à NaCl et à KCl, on trouve, pour l'exposant de v , $\frac{1}{2,08}$ au lieu de $\frac{1}{2}$ dans le premier cas, et 1.05 au lieu de 1 dans le second.

On peut, du reste, imaginer une infinité de relations de la forme :

$$\frac{\gamma^m}{(1-\gamma)^{m-1}} \times v^{-\frac{1}{p}} = \text{const.}$$

et se donner à volonté m ou p , qui devront seulement satisfaire à l'équation :

$$\frac{m}{81} + \frac{m-1}{2,2} = \frac{1}{p}$$

L'équation (1) devient, quand l'ionisation est totale.

$$1 \times v^{-\frac{1}{2}} = \text{const.}$$

Cette relation ne saurait être vérifiée par $v = \alpha$.

La dilution correspondant à la conductibilité moléculaire limite doit donc avoir une valeur finie.

Je me réserve de revenir sur ce sujet.

N° 80. — Nouvelle méthode de préparation des sels uraneux ; par J. ALOY et AUBER.

Les méthodes classiques de préparation des sels uraneux sont longues et indirectes. Le sulfate uraneux, par exemple, s'obtient : soit en attaquant l'oxyde intermédiaire U^3O^8 par l'acide sulfurique et séparant ensuite les sulfates uraneux et uraniques par différence de solubilité, soit en réduisant le sulfate uranique par l'alcool sous l'influence de la lumière solaire (1). Quel que soit le procédé, le sulfate uraneux prend naissance dans une solution renfermant du sulfate uranique et reste imprégné de ce sel.

La méthode suivante, beaucoup plus rapide, permet, au contraire, d'isoler le sel pur. Elle est fondée sur l'action réductrice exercée par l'hydrosulfite de sodium sur les composés uraniques. L'un de nous avait déjà appliqué le pouvoir réducteur des hydrosulfites alcalins à la transformation des dérivés nitrés gras et aromatiques (2).

Préparation du sulfate uraneux. — A une solution de sulfate uranique de 5 à 10 0/0, ne renfermant pas un excès d'acide, l'on ajoute par petites portions de l'hydrosulfite en poudre ou en solu-

(1) EBELMEN. *Ann. Ch. Ph.* (3), t. 5, p. 190 ; 1842.

(2) ALOY, FREBAULT et RABAUT. *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 261, 495, 654 ; 1905.

tion concentrée. Chaque addition produit une coloration rougeâtre, puis la liqueur devient verte par agitation. L'on s'arrête lorsque l'addition d'hydrosulfite provoque la formation d'un précipité que l'on fait disparaître en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique.

La solution présente alors une belle coloration verte caractéristique de la présence des composés uraneux. A cette solution, l'on ajoute son volume d'alcool à 90° : Il se produit un abondant précipité vert pâle, que l'on lave plusieurs fois avec l'eau alcoolisée pour éliminer le sulfate uranique non transformé et l'excès d'hydrosulfite. Le résidu est dissous dans l'acide sulfurique dilué et la liqueur évaporée à une douce chaleur : on obtient ainsi une abondante cristallisation de l'hydrate $(\text{SO}_4)_2\text{U} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Si l'opération est bien conduite, le rendement dépasse 60 0/0.

Préparation de l'oxalate, du phosphate et de l'arséniate uraneux. — La solution sulfurique de sulfate uraneux permet d'obtenir très facilement par double décomposition l'oxalate, l'arséniate et le phosphate, mais ces sels peuvent également être préparés par action de l'hydrosulfite.

Pour l'oxalate, on provoque la réduction de la solution d'oxalate uranique par addition d'hydrosulfite ; l'oxalate uraneux se précipite à l'état de poudre amorphe répondant à la formule : $(\text{CO}_2)_4\text{U} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Le phosphate et l'arséniate prennent naissance quand on laisse digérer les sels uraniques correspondants dans une solution d'hydrosulfite ; mais la méthode par double décomposition paraît dans ce cas préférable.

Nous avons également obtenu par réduction du chlorure et de l'azotate d'uranyle des solutions vertes de chlorure et d'azotate uraneux. Il ne nous a pas été possible d'isoler ces sels à l'état cristallin.

Méthode physique permettant de caractériser des traces de sels uraniques dans les sels uraneux. — Nous avons eu fréquemment, dans nos expériences, à rechercher la présence des sels uraniques dans les sels uraneux.

Les réactions chimiques ne permettant pas de résoudre le problème, surtout dans le cas des combinaisons insolubles, nous avons pensé à utiliser une propriété physique des composés uraniques : la fluorescence. En éclairant le mélange avec l'arc électrique à travers un verre violet, les composés uraniques seuls présentent une vive fluorescence. Cette méthode est très sensible ;

elle nous a permis de constater que le sulfate uraneux vert et en apparence homogène, préparé par les anciennes méthodes, renferme toujours du sulfate uranique.

**N° 81. — Sur la toxicité de l'hydrogène arsénié ;
par MM. Alex. HÉBERT et F. HEIM.**

L'hydrogène arsénié est un gaz très dangereux et l'attention a été appelée depuis longtemps sur sa toxicité. Il existe en effet de nombreuses industries dans lesquelles on a constaté des cas graves ou mortels d'intoxication par ce gaz ; on peut citer notamment comme pouvant donner naissance à l'hydrogène arsénié les opérations exécutées avec des métaux ou des acides plus ou moins arsénifères, pour la préparation de certains sels, pour le décapage, la préparation de l'hydrogène, le montage des piles ou des accumulateurs, la fabrication des composés arsénicaux, etc.

Un assez grand nombre de recherches ont été effectuées pour déterminer le pouvoir toxique de l'hydrogène arsénié, mais les résultats ont été contradictoires. Cependant, assez récemment, MM. Chevalier et Chaignot (1), opérant sur le chien, ont fixé à 1 : 100.000 la limite de toxicité de ce gaz à la suite d'une série d'expériences méthodiquement conduites. Nous nous sommes trouvés amenés à reprendre la question et ce sont les résultats succincts de cette étude que nous exposons ici.

I

Pour déterminer le pouvoir toxique de l'hydrogène arsénié, nous nous sommes arrêtés au dispositif suivant : sous une cloche de verre, à tubulure supérieure, de 10 litres de capacité, on place l'animal en expérience, cobaye ou oiseau ; les bords rodés de cette cloche sont mastiqués sur la plaque de verre, également rodée, qui la supporte. On s'assure par un essai préliminaire, en obturant complètement la tubulure de la cloche, que le séjour de l'animal dans cette atmosphère confinée, pendant la durée prévue pour l'expérience, ne détermine chez lui aucune gêne appréciable (un cobaye de 500 gr. peut séjourner ainsi plus d'une heure dans une cloche de 5 litres de capacité). Pour l'expérience toxicologique, la tubulure supérieure de la cloche est garnie d'un bouchon à deux trous ; dans l'un d'eux passe un tube en S, garni de mercure, et

(1) Des intoxications par le gaz des ballons ; 1904.

formant soupape de sûreté et manomètre ; dans l'autre passe un tube relié par un caoutchouc très court à un vase conique de Bohême où se fait la production de l'hydrogène arsénié.

Ce gaz était produit par l'attaque de l'arséniure de zinc par l'acide sulfurique pur. L'arséniure, préalablement titré (1), est introduit en quantité pondérale déterminée dans le vase conique où il est mis en suspension dans l'eau distillée ; on place dans le même vase, ouverture en haut, un petit tube fermé à son extrémité inférieure et renfermant de l'acide sulfurique pur concentré, en quantité plus que suffisante pour réagir sur l'arséniure employé. Au moment de l'expérience, quand on vient d'introduire l'animal sous la cloche, celle-ci étant bien étanche, on incline le vase conique ; l'acide sulfurique coule du tube qui le renferme et attaque l'arséniure de zinc, d'où dégagement d'une quantité d'hydrogène arsénié, déterminée par le poids de l'arséniure employé (2). On chauffe le vase conique presque jusqu'à l'ébullition pour favoriser le dégagement du gaz ; sa grande densité et les mouvements de l'animal suffisent à assurer sa diffusion dans la cloche.

POIDS d'arséniure de zinc employée.	Q. ANTITÉ D'HYDROGÈNE arsénié dégagée.		TENEUR EN hydrogène arsénié de l'atmos- phère (pour une cloche de 10 litres) en volume.	DURÉE DE chaque séjour à 24 heures d'intervalle dans cette atmos- phère.	NOMBRE de séjours.	ISSUE.
	en poids.	en volume.				
gr.	gr.	cc.	p. 1000	minutes		
<i>Expériences sur le cobaye.</i>						
2,400	0,210	52	5,90	15	1	Fatale (de suite).
1,200	0,120	34,5	3,45	30	1	Fatale (de suite).
0,600	0,060	17,3	1,73	30	1	Survie.
0,300	0,030	8,6	0,86	15	1	Fatale.
0,060	0,0059	1,7	0,17	15	3	Fatale.
0,030	0,003	0,86	0,086	15	3	Fatale.
0,015	0,0014	0,42	0,042	15	8	Favorable.
0,0075	0,00073	0,21	0,021	15	8	Favorable.
<i>Expériences sur l'oiseau.</i>						
0,030	0,003	0,86	0,086	15	1	Fatale (de suite).
0,015	0,0014	0,42	0,042	15	1	Fatale.
0,0075	0,00073	0,21	0,021	15	2	Fatale.

(1) L'arséniure de zinc du commerce est en effet loin d'être pur et renferme toujours un excès de zinc.

(2) Ce gaz était accompagné d'une certaine quantité d'hydrogène par suite de l'excès de zinc renfermé dans l'arséniure ; mais on sait que l'hydrogène pur ne possède aucune propriété toxique marquée.

En raison de la faible quantité d'hydrogène arsénié qu'il était nécessaire d'ajouter à l'atmosphère de la cloche, cette addition de gaz n'y déterminait qu'un très faible accroissement de pression, accusé d'ailleurs par le tube manométrique.

Le laps de temps, fixé pour la durée de l'expérience, une fois écoulé, on soulève la cloche avec précaution en évitant toute inhalation et on retire rapidement l'animal ; l'ensemble de l'appareil est porté au nettoyage dans un vif courant d'air.

L'introduction du sujet en expérience dans une atmosphère relativement riche en hydrogène arsénié permet de déterminer la dose minima de ce gaz, capable de déterminer une intoxication massive, suivie d'une mort foudroyante ou tout au moins rapide.

L'introduction, répétée chaque jour, du sujet en expérience dans une atmosphère pauvre en hydrogène arsénié, permet de déterminer la dose minima de ce gaz, capable de déterminer une intoxication, à doses filées, mais pouvant finir par amener une issue fatale.

Le tableau ci-dessus résume les expériences dans le détail desquels nous n'avons pas à entrer ici.

Nous sommes ainsi conduits à fixer comme suit les doses minima toxiques d'hydrogène arsénié :

	Pour les mammifères.	Pour les Oiseaux.
	p. 1000	p. 1000
Dose massive.....	3,5	0,09
Dose filée.....	moins de 0,05	moins de 0,02

N° 82. — Détermination pratique de traces d'hydrogène arsénié dans l'atmosphère ; par MM. Alex. HÉBERT et F. HEIM.

Les principales réactions chimiques de l'hydrogène arsénié découlent de ses propriétés réductrices et de la formation d'arséniures plus ou moins colorés ; mais la plupart de ces propriétés sont communes à ce gaz et à d'autres hydrures : hydrogènes antimonisé, phosphoré, sulfuré, susceptibles eux aussi, de donner avec divers sels métalliques, des réactions colorées qui pourraient être confondues avec celles de l'hydrogène arsénié, surtout quand ces gaz se trouvent à l'état de traces.

Cette confusion est d'autant plus facile que les acides et les métaux, agents ordinaires de la production de l'hydrogène arsénié, comme impureté industrielle, peuvent aussi donner naissance à quelques-uns des autres hydrures que nous venons de citer. Il convenait donc, pour déceler l'hydrogène arsénié, de trouver une propriété distinctive de ces autres gaz, qui permet d'isoler l'hy-

drogène arsénié pour pouvoir caractériser ce dernier après son isolement.

Nous nous sommes finalement arrêtés à une réaction signalée, il y a quelques années, par Dowzard (1) dans un tout autre but. Cet auteur avait constaté qu'une solution à 15 pour 100 de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique absorbe les hydrogènes sulfuré, phosphoré et antimoné, à l'exclusion de l'hydrogène arsénié ; ce dernier, une fois séparé de ses congénères, peut être décelé par un papier au chlorure mercurique, préparé par trempage dans une solution à 5 pour 100, et qui prend une couleur jaune en présence du gaz arsénié. En se basant sur ces réactions, on pouvait espérer déceler l'hydrogène arsénié à l'exclusion des autres gaz, beaucoup moins toxiques, d'ailleurs, qui peuvent l'accompagner. Il suffisait de faire passer l'air suspect, appelé par un système quelconque d'aspiration, dans un tube absorbant renfermant la solution cuivreuse chlorhydrique convenable, destinée à retenir les gaz autres que l'hydrogène arsénié (le tube de M. A. Gautier dans lequel le gaz à laver doit parcourir une très grande longueur de tube et qui réalise un contact prolongé et aussi parfait que possible entre le gaz et le réactif, donne toute satisfaction à ce sujet) ; de là, l'air passe dans un tube en U dont la première branche est garnie de coton de verre qui prévient les entraînements du réactif précédent et dont l'autre branche renferme, suspendue par un fil de platine à un bouchon, une feuille de papier mercurique qui doit jaunir sous l'influence de l'hydrogène arsénié ; enfin l'air se rend à l'aspirateur.

Il convient, bien entendu, de régler le jeu de cet aspirateur de façon que l'air ne passe que lentement dans l'appareil et qu'il puisse y subir l'effet dissolvant de la solution qui y est contenue et y produire les réactions auxquelles il doit donner naissance.

Une expérience à blanc, exécutée en aspirant dans le système indiqué ci-dessus de l'air ordinaire ne renfermant pas d'hydrogène arsénié, nous a montré, même en prolongeant l'aspiration pendant plusieurs heures, que le papier au chlorure mercurique n'accusait aucune coloration et n'indiquait pas, d'une façon erronée, la présence de gaz arsénié.

Pour vérifier la sensibilité et la sûreté de cette méthode, nous avons préparé un certain nombre d'atmosphères artificiellement mélangées d'une proportion déterminée d'hydrogène arsénié par le moyen du mode opératoire indiqué dans le mémoire précédent ;

(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. 79, p. 715 ; 1901.

et, après avoir attendu plusieurs heures pour que la diffusion du gaz toxique soit aussi complète que possible, nous avons fait passer ces divers échantillons d'air pollué dans le système préconisé. Nous avons opéré successivement avec des atmosphères renfermant : 1-0,1-0,086-0,042-0,021-0,010 pour 1000 d'hydrogène arsénié en volume et dans tous les cas, nous avons toujours obtenu un jaunissement très net du papier mercurique. La réaction se montre donc très sensible, puisqu'elle permet de reconnaître des traces d'hydrogène arsénié, s'élevant à moins de 1/100.000 de l'atmosphère, proportion qui peut être admise comme dose minima nocive.

**N° 83. — Sur le point d'isomérisation des dérivés
des alcools pinacoliques secondaires en tertiaires ;
par M. M. DELACRE.**

L'étude de l'alcool de la pinacoline $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ a amené M. Couturier (1) à considérer que son bromure, qui serait $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$, s'isomériserait partiellement sous l'influence des alcalis, et donnerait naissance à deux carbures $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}=\text{CH}_2$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

J'ai démontré antérieurement (2) que cette conclusion n'est pas tout à fait exacte, que le produit dissymétrique est réellement tout différent de celui que M. Couturier a isolé et qu'il ne peut s'obtenir de cette manière, que l'hydrolyse du bromure par les alcalis ou les acides donne exclusivement des carbures symétriques.

Il me semble que, parmi les arguments que l'on peut invoquer pour confondre les éthers halogénés de l'alcool pinacolique secondaire avec ceux de l'alcool tertiaire, le plus significatif est l'identité constatée directement entre l'éther chlorhydrique de l'alcool de la pinacoline, la chlorhydrine du pseudobutyl-éthylène et celle du tétraméthyl-éthylène.

Cependant il convient peut-être de se montrer plus exigeant sur la valeur des preuves qui doivent établir un fait aussi délicat. Il est difficile de déterminer à l'avance jusqu'à quel point les différences entre $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CHCl}.\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ peuvent être sensibles dans les propriétés physiques. Pour se prononcer définitivement, il serait peut-être prudent d'attendre que l'on ait

(1) *Ann. Chim. et Phys.* (6), t. 26, p. 433, 1892.

(2) Recherches sur la notion de l'individualité chimique, Bruxelles 1905.

isolé le chlorure dissymétrique et que l'on ait étudié les réactions qui le différencient du chlorure symétrique.

Je m'empresse de dire que cette comparaison n'est pas près de pouvoir se faire, car on ne sait encore comment il sera possible d'arriver à l'éther chlorhydrique normal de l'alcool pinacolique secondaire.

Mais on sait que, dans des isomérisations de ce genre, il y a souvent une différence marquée entre les différents éthers haloïdes; j'ai démontré précisément que, dans la fixation anormale de HBr sur le pseudobutyl-éthylène, il se forme un composé qui est nettement dissymétrique (1). Celui-ci ne se forme pas dans l'action de HCl et, en présence d'une différence si nette, il est permis de se demander si la transposition moléculaire que nous constatons dans la débromuration du bromure de l'alcool pinacolique se fait de l'alcool à son bromure ou bien pendant le passage de ce dernier au carbure.

En vue de résoudre cette question, j'ai soumis à un examen comparatif scrupuleux le bromure de l'alcool pinacolique $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ et la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

A. Bromhydrine du tétraméthyl-éthylène. — Nous savons que le tétraméthyl-éthylène s'obtient aisément par plusieurs méthodes, et avec des rendements très élevés, au moyen du bromure de l'alcool pinacolique secondaire. Si on fait agir l'acétate de potasse fondu, en matras scellés, à 100° , on obtient un carbure qui est toujours exempt de composé dissymétrique (2).

2293 gr. de tétraméthyl-éthylène obtenus de cette manière ont été rectifiés avec une extrême lenteur :

Têtes.....	60 gr.
Cœur.....	2075
Queues.....	65

les têtes (1 cc.) additionnées de brome (1 cc.), puis traitées par KOH alc. n'ont pas donné trace de pré ipitation par le nitrate d'argent alcoolique (réaction Béhal). Ces têtes ont été rectifiées

(1) Sous forme de $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$.

(2) Ce procédé constitue même un bon moyen d'enlever au tétraméthyl-éthylène le pseudobutyl-éthylène qu'il pourrait contenir. On transforme par HBr puis par l'acétate à 100°

encore une fois avec une extrême lenteur; on a mis à part les 3 premiers centimètres cubes; ils n'ont pas donné la réaction avec Br puis KOH. On sait que le pseudobutyl-éthylène bout à 41°; on aurait donc décelé sûrement sa présence dans le mélange.

Les 2,075 gr. de tétra pur ont été saturés par un courant de HBr exempt de brome libre et à l'abri de l'air. La bromhydrine brute a donné par rectification à la colonne dans le vide 3727 gr. de bromure et 36 gr. de résidu noir (1) en partie cristallisé.

Le bromure a été chauffé en matras scellés avec son poids d'acétate de potasse fondu, à 100°, pendant deux jours. 2 matras ont sauté entraînant la perte de 250 gr. de bromure.

3475 gr. de bromure ont donné, après lavage à l'eau et dessiccation, 1707 gr. de carbure brut, et par rectification :

-80°	1382 gr.
Rés.	286

Rendement réel en carbure..... 39,7 %

Rendement en faisant supporter au carbure
les pertes de l'opération..... 43,9

Ce résidu est le produit intéressant. L'expérience m'avait démontré qu'il n'agit plus très sensiblement sur l'acétate à 100°. Chauffé pendant 1 h. à 150° à reflux avec 3 p. de KOH, il a donné 191 gr. de produit distillé brut qui a été rectifié comme suit :

a) -80°	27 gr.
b) 80-121°	124
c) 121-122°	19
d) Rés.	9

La fraction a) rectifiée à nouveau :

-62°	0 gr.
62-66°	2 Réaction nulle par Br puis KOH.
66-78°	17
Rés.	2

Les fractions b et c) agissent directement sur la solution aqueuse de nitrate d'argent.

(1) Les cristaux se subliment à la fin de la distillation. 36 gr. par 100 gr. KOH pulv. Rect. -80°. Rés. 3.

Le produit distillé ne donne rien par NO³Ag, après action du Br, puis KOH.

c) traité par son poids d'acétate à 200° en tube scellé donne :

-115°.....	2 à 5 gtt.; pas de réact. par NO ³ Ag alc.
115-125°.....	11 gr.
125-140°.....	0,5
Rés.....	5

b) a été traité, en vue de le priver de brome, par son poids d'acétate pendant un jour à 200°.

-80°.....	8 gr.
80-117°.....	7
117-121°.....	94
Rés.....	3

L'alcool constituant la fraction principale, après dessiccation sur KOH past., bout avec une fixité remarquable vers 118°; il est exempt de chlore et se congèle à -13°. Mélangé à son poids d'isocyanate de phényle (5 gr.), il reste liquide, ne déposant après 24 heures que quelques petits cristaux; en chauffant le mélange à plusieurs reprises, on l'amène à l'état de liquide très épais et qui finit par cristalliser complètement; on lave à l'éther de pétrole et, après cristallisation par refroidissement dans ce même dissolvant, le produit fond à 62-63°, puis, après une nouvelle cristallisation, à 65-66°. Mélangé à la phényluréthane de l'alcool tertiaire, il fond à 65-66°; mélangé au dérivé secondaire, le point de fusion s'abaisse à 57-59° (fusion peu nette).

20 gr. de ce même alcool parfaitement refroidi dans un mélange de glace et de sel, puis additionné de 20 gr. de chlorure d'acétyle pur, ont été maintenus froids pendant quelques heures; on a ensuite chauffé à reflux pendant un jour sur une toile métallique. Le produit lavé distille comme suit :

-80°.....	11 gr. (tétraméthyl-éthylène).
80-105°.....	1
105-112°.....	7
Rés.....	1

Cette production de tétraméthyl-éthylène, qui n'a pas encore été constatée dans cette opération, est tout à fait normale avec l'alcool tertiaire pur et sec.

B. *Bromure de l'alcool pinacolique.* — L'alcool pinacolique est transformé en bromure par un courant de gaz bromhydrique dans

un appareil à reflux, à l'abri de l'air, et à la chaleur du bain-marie. L'eau qui se sépare après complète saturation ayant été décantée, on soumet le bromure à une seconde saturation; on lave le produit à l'eau, on le sèche au chlorure de calcium fondu et pur mélangé de KOH past., et on le rectifie dans le vide.

	Op. I.	II.	III.
Alcool mis en œuvre.....	3530 ^{gr}	2510 gr.	2675 gr.
Bromure retiré des eaux bromhydriques; brut (dist. 107)	123	65	23
Bromure distillé.....	4824	3568	3774
Rés. de la distillation.....	121 (1)	59 (2)	74 (3)

Traitement par 1 p. acétate; 2 jours b.-m.

Mis en œuvre bromure.....	4807 gr.	3568 gr.	3625 gr.
Par rect. -80°.....	1907	1375	1344
Rés.....	400	448	407
Rendement en carbure 0/0.....	39.3	38.5	37
Rendement en faisant supporter la perte au carbure.....	48.8	0/0	

J'ai déjà démontré antérieurement que l'hydrocarbure retiré de cette réaction est du tétraméthyl-éthylène (mélangé de carbure de Couturier); pour le confirmer, voici la rectification de la portion la plus importante de l'op. I :

Mis en œuvre.....	1888 gr.
-65°.....	27
65-77°.....	1773
Rés.....	41

(1) Ces résidus contiennent des cristaux se sublimant facilement, ils ont l'apparence de ceux obtenus dans la distillation de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène.

(2) Ce résidu chauffé à reflux avec 350 gr. KOH, puis distillé, passe difficilement. Rectification :

- 67°	2 gr., pas de réaction Béhal, ni directement, ni après Br.
67- 80	3 —
80-126	1 —
125-135	14 —
Résidu :	3 —

(3) Même traitement.

Brut 17 gr.	- 80	7 rien par Béhal.
	80-125	1
	125-135	5

Seconde rectification des têtes (27 gr) :

59-60°.....	3 gr. ne réagit pas par Br puis KOH
60-63°.....	9
63-65°.....	8
65-70°.....	3
Rés.....	2

Résidu de l'op. I. La simple rectification a donné :

-80°.....	0 gr.
a) 80-125°.....	12
b) 125-128°.....	32
c) 128-136°.....	156 Br. env. 22 0/0
d) 136-139°.....	152
e) 139-140°.....	15
f) Rés.....	15

Saponification des fractions *c* et *d* par 3 p. KOH pulv. à reflux, dessiccation par KOH past., puis rectification :

	<i>c.</i>	<i>d.</i>
50-90°.....	5 gr.	7 gr.
90-116°.....	1	1
116-125°.....	55	72
125-133°.....	12	5
Rés.....	4	5

Les fractions 116-125 contiennent l'alcool à examiner. 162 gr. de produit, traités pendant 1 h. à reflux au bain-marie par l'acide sulfurique à 5 0/0, ont donné après dessiccation :

116 gr. brut rectifiés -80°.....	36
Rés.....	92

La rectification de ce résidu, séché à KOH past., a donné :

a) -113°.....	0,5 gr.
b) 118-125°.....	50
c) 125-131°.....	13
d) 131-133°.....	22
e) Rés.....	3

Les fractions *c* et *d* sont plus lourdes que l'eau et riches en brome. La fraction *d* traitée par 17 gr. de chlorure d'acétyle bout

M. DELACRE.

complètement et exactement à 131-133°. Toutes deux fractions réunies, chauffées avec 1 p. d'acétate à 200°, ont donné 15 gr.

55-60°	4 gr. donne faiblement la réaction des acétyléniques après Br puis KOH.
60-80°	5
Rés.	4

La fraction *b* (50 gr.) avec un excès de chlorure d'acétyle :

-120°	27 gr. (C ⁶ H ¹³ Cl)
120-128°	10
120-130°	9 plus lourd que l'eau contient Br.
Rés.	4

Résidu de l'op. II (443 gr.). Le traitement par 3 p. KOH pulv. à reflux, suivi de distillation puis de rectification, a donné :

a) -90°	29 gr.
b) 90-123°	231
c) 123-133°	58
d) Rés.	21

Fraction *a*). Traitée (1 cc.) par 1/2 cc. Br, puis KOH alc. en tube scellé à 150°, elle donne par le nitrate d'argent alcoolique un ppté. Une nouvelle rectification donne :

52-60°	3 gr.
60-75°	15
Rés.	5

Fraction *b*). On l'a séchée par KOH past.

-95°	6 gr. aq.
95-115°	30
115-122°	124 (Br 0/0 17,6)
122-131°	43
Rés.	8

J'ai voulu utiliser ici le procédé qui m'avait si bien réussi pour priver de brome l'alcool régénéré de la bromhydreine. 6 tubes contenant 1 p. d'acétate ont été chauffés 1 jour à 200°, l'un d'eux ayant sauté, on a eu, brut, 70 gr.

-80°	46 gr.
80-115°	3
115-122°	5
122-130°	5
130-145°	0
Rés.	3

Fractions *c)* et *d)*. Chauffées avec leur poids d'acétate, 1 jour à 200°

50-80°.....	27 gr.
80-130°.....	1/2
130-145°.....	5
145-150°.....	2
Rés.....	2

J'ai souvent remarqué que les têtes des produits de l'action de l'acétate donnent *directement* et sans qu'il soit nécessaire de les traiter par le brome, un ppt. crist. avec le nitrate d'argent alcoolique. Ce fait est difficile à interpréter la présence d'un bibromure ayant fort peu de vraisemblance (1). Il est d'ailleurs probable que la quantité de ce composé donnant directement la réaction avec le nitrate d'argent alcoolique est absolument négligeable.

Ce produit hydrocarboné donne mieux la réaction Béhal après l'action du brome. Le carbure éthylénique $(CH^3)^3.C.CH=CH^2$, le seul qui soit susceptible de donner naissance à un carbure acétylénique, bout à 41°. Il m'avait donc paru facile de déterminer la proportion de ce pseudo butyl-éthylène contenu dans les carbures que nous venons d'isoler. Les têtes des deux dernières rectifications (27 + 46) ont donné :

50-55°.....	1 * gr.
55-60°.....	1 *
60-75°.....	58
Rés.....	4

2° rect. des 58 gr. :

55-60°.....	5 gr.
60-65°.....	12 *
65-68°.....	11 *
68-70°.....	5
70-73°.....	17
Rés.....	3

Toutes les fractions marquées d'un astérisque donnent la réaction après traitement par le brome. Le ppt. argentique est toujours baigné (2). Il semble légitime de croire que la proportion de pseudo-

(1) Voir cependant la note page suivante.

(2) Lorsqu'on fait l'essai avec le pseudobutyl-éthylène pur et dans les mêmes conditions, il se forme un précipité tellement abondant que l'on peut retourner le tube à essai sans que le liquide s'écoule.

butyl-éthylène est assez faible. La grande netteté de son point d'ébullition aurait permis de le séparer. Que le point d'ébullition du tétra soit, dans ces expériences, très abaissé, cela n'est pas imputable au carbure dissymétrique, mais très vraisemblablement au carbure de Couturier.

Résidu de l'op. III. Traité à nouveau par l'acétate pendant trois jours à 100° et en vase clos, il a donné seulement 2 gr. sous 100° (1). 407 gr. traités par 3 p. de KOH pulv.

a)	-85°.....	12 gr.
b)	85-115°.....	5
c)	115-120°.....	140 Br 0/0 21
d)	120-124°.....	35
e)	124-133°.....	16
f)	Rés.....	6

La fraction c), rectifiée à nouveau, a donné 115-120° de 113 gr., (Br 0/0 19) que l'on a traités en présence d'eau et d'éther par 70 gr. de sodium. Par rectification on a relevé 72 gr. de 115-220°. Cette fraction a été chauffée à reflux pendant 4 heures avec 100 gr. d'anhydride. Après lavage, elle a donné la rectification I. La fraction principale a été rectifiée une seconde fois, (II).

	I.		II.
-115°.....	30 gr.		
115-136°.....	7 *	-139°.....	8 * gr.
136-143°.....	63	139-143°.....	46
Rés.....	4 *	Rés... ..	4 *

De ces deux rectifications, on a traité par 3 p. de KOH à reflux 2 h. à 150°, puis distillé :

1° La fraction 139-143, 46 gr. — Brut 29 gr. (Br néant) après dessiccation sur KOH :

-115°.....	3 gr.
115-120°.....	20 cong. -17°
Rés.....	3

(1) Cette petite fraction de 2 gr. a déposé quelques cristaux tabulaires en quantité trop petite pour qu'il soit possible de les caractériser chimiquement.

Mon excellent collègue, M. F. Stöber a eu l'obligeance de les examiner cristallographiquement et m'a communiqué la note suivante :

• Lamelles tétraogonales carrées, fortement aplaties suivant (001) et limitées par (001) et (*h k l*) ; sur les cristaux relativement grands, on voit aussi des

Cet alcool (20 gr.), par son poids de chlorure d'acétyle pur, a donné après lavage :

-109°	1 gr.
109-115°	16
Rés.	3

C'est donc l'alcool pinacolique tertiaire;

2° Les autres fractions marquées d'un astérisque (23 gr.) :

-116°	2 gr.
106-120°	14 cong. pas à -20°
Rés.	2

La fraction principale contient une proportion non négligeable de brome. Mélangée (5 gr.) à son poids d'isocyanate de phényle, elle reste liquide pendant 24 h., ne déposant que quelques petits prismes très réfringents. Le mélange, chauffé à plusieurs reprises, a fini par devenir très épais à froid, puis s'est pris en une masse cristalline. Lavée à l'éther de pétrole, puis cristallisée dans ce dissolvant, elle fond à 63-64°; après une nouvelle cristallisation à 64-65°; mélangée avec la phényluréthane de l'alcool tertiaire, son point de fusion se maintient à 64-65°, tandis qu'il est descendu à 53-54° par le mélange avec le dérivé correspondant de l'alcool secondaire.

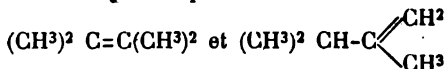
III. *Conclusions.* — Lorsqu'on a fait agir à 100° l'acétate de potasse fondu sur les bromures que nous avons étudiés dans cette note, il se forme donc une forte proportion de carbures symétriques. Dans deux opérations avec les mêmes quantités, l'un pour la bromhydrine du tétra a donné 39,70/0; l'autre pour le bromure de l'alcool 39 30/0. Dans cette première phase, il y a donc identité d'action. Le rendement théorique en carbure est 50,90/0, et si l'on fait supporter au carbure les pertes de l'opération, on arrive à un rendement expérimental de environ 84 0/0 en carbure symétrique.

facettes (*h o l*). Clivage facile suivant des faces (*h o l*) probablement (100). Biréfringence négative très faible (inférieure à 0,002). »

Ces données permettent d'identifier les cristaux avec l'hydrate de pinacone (Friedel, *Dict de Wurtz*, t. II, p. 1026). J'en remercie sincèrement M. Stöber.

J'ai retiré aussi des traces de cristaux dans une autre opération semblable qui n'a pas été mentionnée dans ce travail.

Outre les carbures symétriques



qui se forment dans cette réaction, on obtient, comme nous l'avons vu, un résidu qui n'est plus sensiblement attaqué par l'acétate de potasse dans les mêmes conditions. Il est principalement constitué par l'acétine de l'alcool pinacolique tertiaire. Eb. 139-143°, qui traité par KOH donne cet alcool à l'état de liberté.

L'alcool qui se forme dans ces conditions est l'alcool tertiaire ; il est le même dans les deux cas.

Dans le traitement de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène, l'alcool est sensiblement le seul produit que l'on puisse retirer des résidus. Dans l'éther bromhydrique de l'alcool de la pinacoline, il est, au contraire, accompagné d'un composé bromé qu'il est très difficile de faire disparaître ainsi que le démontre notamment l'op. III.

La proportion de ce composé bromé peut être évaluée par le dosage du brome ; en admettant pour celui-ci 20 0/0, on trouve que les 16 0/0 de résidu contiennent environ 6 0/0 de bromure et on en arrive dans la comparaison des deux bromures au résultat approximatif suivant :

	Tétra 0/0.	Alcool tertiaire 0/0.	Bromure non attaqué.
Bromure dérivé du tétra.....	84	16	0
Bromure dérivé de l'alcool....	84	10	6

Le fait que le bromure de l'alcool régénère, non pas l'alcool secondaire mais l'alcool tertiaire, a une valeur toute particulière pour démontrer que ce bromure est très vraisemblablement lui-même tertiaire, et il confirme mes conclusions antérieures sur l'identité des deux bromures que j'ai étudiés (1).

Cependant cette identité n'est pas absolue car le bromure de l'alcool n'est pas un individu chimique. Ici encore, nous nous arrêtons à un rendement de 94 0/0, limite que nous avons retrouvée à quelques unités près lorsque nous avons rendu compte de nos résultats sur la pinacoline,

Quel est le bromure qui accompagne le produit dérivé de l'alcool et qui constitue la seule différence actuellement sensible

(1) En me basant sur des recherches d'un autre ordre, j'ai annoncé dans une note antérieure (*Bull.* (3), t. 35, p. 814) que la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène régénère des traces de dissymétrie. Ce fait dépend peut-être du réactif utilisé, mais il ressort de la présente note que cette réversion ne se fait pas avec l'acétate. Je reviendrai ultérieurement sur cette importante question.

entre lui et le produit dérivé du tétraméthyl-éthylène? Est-ce $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$? Ce bromure me paraît résister suffisamment à l'action de l'acétate à 100° et à celle de la potasse, pour pouvoir être considéré comme différent du bromure qui fournit la grande masse de tétraméthyl-éthylène. Cependant on devrait s'attendre, ce me semble, à ce qu'il fournisse une acétine avec l'acétate à 200° . Au lieu de cela, il donne un produit hydrocarboné qui ne contient très vraisemblablement qu'une légère fraction de pseudobutyl-éthylène.

Il semble que la conclusion suivante doit être tirée de ces expériences :

L'action de HBr sur $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CHOH}.\text{CH}_3$ donnerait naissance à 94 0/0 environ de $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; il se formerait environ 6 0/0 de bromure dissymétrique, mais celui-ci en perdant HBr s'isomériserait encore dans une proportion qu'il est impossible de déterminer.

On sait d'ailleurs que $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}.\text{OH}.\text{CH}_3$ se déshydrate directement en $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; cela tendrait à faire admettre que l'isomérisation en symétrique est générale de la pinacoline.

En terminant, je crois utile d'attirer l'attention sur un fait décrit dans cette note. Le bromure résiduel de l'alcool contenant 20 0/0 de brome a été complètement décomposé par l'acétate à 200° ; nous savons parfaitement cependant que l'alcool tertiaire qu'il contenait sûrement (et à plus forte raison l'alcool secondaire qu'il aurait éventuellement pu contenir) n'est pas attaqué dans ces conditions. La seule présence du bromure a donc suffi pour désorienter complètement la réaction.

Ce fait curieux n'est pas sans analogie avec ceux que j'ai décrits dans l'addition de HBr au pseudobutyl-éthylène suivant que l'on opère sur le produit pur ou mélangé (15 0/0) de carbure acétylénique. Il montre que nos réactions, pour avoir une valeur probante, doivent s'exécuter sur des produits purs (1).

(Gand, le 26 avril 1907).

N° 84. — Sur l'oxyde de tétraméthyl-éthylène; par M. M. DELACRE.

Les chimistes qui se sont efforcés d'interpréter la formation de la pinacoline $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CO}.\text{CH}_3$ au moyen de la pinacone

(1) Je me plais à reconnaître ici les services intelligents et dévoués que m'ont rendus dans ces longues expériences mon préparateur, M. E. Bauduin.

$(\text{CH}_3)_2\text{-COH-COH}(\text{CH}_3)_2$ ont souvent invoqué l'isomérisation de $(\text{CH}_3)_2\text{-C-C}(\text{CH}_3)_2$, qui se formerait virtuellement, en

$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$

$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH}_3$.

Et cependant, non seulement nous ne savons pas dans quelles conditions l'oxyde de tétraméthyl-éthylène se transforme en pinacoline, mais nous ignorons même si cette transformation est possible, et il est certainement curieux de constater que le fait dont on a si souvent parlé n'a jamais été contrôlé par l'expérience.

Jusqu'aujourd'hui, mes recherches dans cette série ont porté exclusivement sur la pinacoline sans préjuger de son origine, ni de la constitution de la pinacone.

Une série de problèmes reste donc à élucider en ce qui concerne la genèse de cette cétone, et l'un des plus simples se trouve dans la détermination des rapports existant entre l'oxyde de tétraméthyl-éthylène et la pinacoline.

On sait que l'oxyde de tétraméthyl-éthylène, ou un produit en contenant, a été découvert par M. Eltekow, qui l'a obtenu par l'action de l'acide hypochloreux sur le tétraméthyl-éthylène, suivie de la distillation avec la potasse *additionnée de peu d'eau*.

Cette méthode est incertaine et m'a occasionné, il y a un certain nombre d'années, d'assez grandes difficultés que j'attribue, maintenant, à l'addition d'eau recommandée par M. Eltekow; j'en étais arrivé à remplacer l'eau par l'alcool, mais toujours avec des rendements inconstants. J'emploie actuellement la potasse fondue la plus pure et sans aucune addition; on peut même la remplacer avec certains avantages par la chaux vive.

Les rendements ne m'ont pas semblé influencés si, à la chlorhydrine d'origine hypochloreuse, on substitue celle préparée par la méthode indiquée par Friedel (HCl sec sur la pinacone anhydre pure). On sature, par un bon courant de gaz sec, 50 gr. de pinacone et on continue le dégagement pendant environ une heure. La distillation sur KOH donne 20 à 30 gr. de produit Eltekow brut.

Je préciserai ultérieurement les conditions les meilleures de cette préparation, qui permet d'obtenir l'oxyde avec suffisamment de facilité pour en faire une étude approfondie.

1500 gr. de pinacone en 30 opérations, et après une série de

rectifications partielles toujours accompagnées de dessiccations sur KOH, ont donné :

- 9°.....	28 gr.
90-100.....	158
100-102.....	32
102-104.....	25
104-109.....	68
109-115.....	110
Rés. divers (bons).....	35
Au-dessus de 130°.....	91

I. L'oxyde 158 gr., après deux nouvelles rectifications et dessiccations, a donné 55 gr. de 92°,5 à 99° sans arrêt; la dernière distillation a encore séparé de la pinacolone.

Ce liquide, à odeur spéciale, se transforme en pinacone au contact de l'eau, mais je ne crois pas que la transformation soit complète; il ne s'hydrate pas au contact de la potasse en solution concentrée (Dens. 1.40.). Réduit par le sodium en présence de cette dernière, il a donné :

1° Une petite quantité de liquide bouillant entre 90 et 100°, à odeur du produit primitif, ne subissant aucune action appréciable de la part de l'eau et fournissant par HBr concentré le bromure de pinacone en excellents rendements (8 gr. pour 5 gr.);

2° Un alcool qui, traité (1 cc.) à froid par l'isocyanate de phényle (1 cc.), a déposé, après 12 heures, un mélange de petits prismes et d'aiguilles baignés de liquide (1).

Il est donc probable que l'oxyde de tétraméthyl-éthylène (le produit qui s'hydrate) se transforme en alcool tertiaire par hydrogénation; l'alcool secondaire proviendrait soit d'isomérisation, soit de la pinacolone mélangée. De plus, le produit que nous avons obtenu semble contenir, à côté de l'oxyde vrai, un produit qui ne s'hydrate pas directement, peut-être un isomère nouveau.

D'après ces indications, on peut voir que la préparation de l'oxyde de tétraméthyl-éthylène, de pureté bien établie, demandera beaucoup d'essais et de patience si on arrive à la réaliser.

II. A côté de l'oxyde ou considéré comme tel et représenté par un ou deux individus, le produit brut d'Eltekow contient probablement de la pinacolone. En tous cas, les fractions de 100 à 110° sont susceptibles d'en fournir de fortes proportions par l'action de l'acide chlorhydrique.

(1) Dans les mêmes conditions et avec les mêmes quantités, le mélange avec l'alcool secondaire est pris, après 2 heures, en une masse absolument compacte.

III. Les fractions 109-115° contiennent aussi un ou plusieurs produits nouveaux. J'avais pensé qu'on pourrait y rencontrer $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{HO})\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^* \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, dont l'isomérisation serait aussi d'un grand intérêt. L'anhydride acétique ne s'est pas manifesté par une action bien nette, pas plus que le chlorure d'acétyle. La réduction a donné principalement l'alcool tertiaire facile à caractériser par l'isocyanate de phényle.

IV. Enfin, les fractions sous 90°, dont une partie importante distille vers 70°, contiennent probablement des carbures qui pourraient provenir aussi de la dichlorhydrine de la pinacone.

L'acide bromhydrique en solution aqueuse concentrée est un réactif très utile dans cette série. Les fractions — 90° précipitent abondamment une masse gommeuse ; toutes les fractions 90-109° donnent, et souvent avec des rendements très élevés, le bromure de pinacone ; la fraction 109 à 115° reste liquide au contact de l'acide.

L'action de l'acide chlorhydrique est plus difficile à étudier et il sépare des fractions 90-109° une huile surnageante en quantité le plus souvent faible ; il est probable que cette action se manifeste surtout par une isomérisation, comme semble le démontrer l'expérience suivante :

8 gr. d'une fraction 100°-104°, traités par 60 gr. HBr très concentré, a précipité après 8 heures 5^{gr},5 de produit cristallin friable :



45 gr. du même échantillon mis en digestion pendant 24 heures avec 220 gr. de HCl concentrée a abandonné 10 gr. de liquide surnageant mobile et 30 gr. à la vapeur d'eau. Ce dernier produit est constitué par de la pinacoline très voisine de son état de pureté mais précipitant encore faiblement par HBr.

Pour étudier l'isomérisation de l'oxyde d'une manière plus précise, il sera utile de l'isoler à l'état de pureté ; en tous cas, cet état de pureté sera indispensable, si l'on veut décider la question de savoir si l'oxyde se transforme spontanément et seul, ou si cette isomérisation exige une réaction.

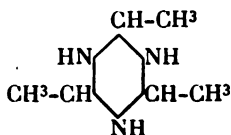
La transformation a, dans l'un ou l'autre cas, une signification tout autre. Dans le premier, elle implique une différence de stabilité des deux édifices comme telle, différence si souvent invoquée, tandis que dans le second, elle peut parfaitement s'expliquer par une propriété particulière du composé qui s'isomérisé ; je revien-

drai ultérieurement sur ces questions. Ce sont les difficultés que je prévois pour arriver à l'oxyde de tétraméthyl-éthylène pur qui m'ont engagé à publier aujourd'hui mes premiers résultats sous forme de note préliminaire (1).

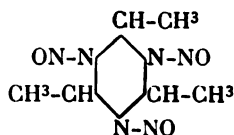
(Gand, le 3 mai 1907.)

N° 76. Sur l'éthylidène-imine (aldéhydate d'ammoniaque) et l'hexa-éthylidène-tétramine; par M. Marcel DELEPINE.

J'ai établi antérieurement (2) par diverses raisons physiques et chimiques nouvelles et par la discussion des données auparavant connues, que l'aldéhydate d'ammoniaque, considéré jusqu'alors comme amino-alcool $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{NH}^3$, devait être regardé comme l'hydrate de l'éthylidène-imine trimérisée $(\text{CH}^3.\text{CH}:\text{NH})^3$, c'est-à-dire comme une triéthylidène-triamine ayant la constitution I. Je puis le confirmer d'une façon définitive par la description du dérivé trinitrosé II que cette constitution laisse concevoir. Cette confirmation ne m'a pas paru superflue, car la cryoscopie de l'éthylidène-imine dans le benzène avait donné $M=(\text{C}^3\text{H}^5\text{N})^4$ et celle de l'aldéhydate dans l'eau, $M=(\text{C}^3\text{H}^5\text{N}.\text{H}^2\text{O})^{3.7}$, valeurs qui eussent laissé le poids moléculaire indécis, si toutefois la plupart des réactions chimiques invoquées ne l'eussent amené à $(\text{C}^3\text{H}^5\text{N})^3$.



I. Triéthylidène-triamine.
ou triméthyl-2.4.6-hexahydrotriazine-1.3.5.



II. Trinitroso-triéthylidène-triamine.

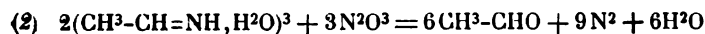
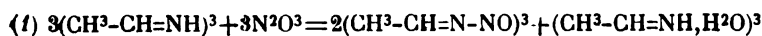
Pour préparer la trinitrosotriéthylidène-triamine, on peut se contenter de mêler à -23° des solutions chloroformiques d'anhydride

(1) M. Vorländer (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2269; 1897) a critiqué avec raison la distinction que j'ai établie, tout au début de mes recherches, entre la pinacoline et le produit synthétique de Butlerow. J'avais eu le tort de considérer comme « la pinacoline » le produit Friedel qui n'est pas identique à celui obtenu par H^2SO^4 concentré; aussi ce dernier a-t-il fait seul depuis l'objet de mes recherches. Mais M. Vorländer s'est éloigné de la rigoureuse interprétation des faits en attribuant à la présence de pinacone la formation du bromure $(\text{CH}^3)^2\text{CBr}.\text{CBr}(\text{CH}^3)^2$ que j'ai observée. Je crois que la précipitation est due plutôt à l'un des produits que l'on trouve dans la préparation que j'ai décrite dans cette note. En ce cas, l'emploi de l'acide chlorhydrique, pour purifier la pinacoline Friedel, produirait peut-être l'isomérisation de l'une de ses impuretés précipitable par HBr .

(2) *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 19, p. 15, 1898; t. 21, p. 58, 1899.

nitreux et d'éthylidène-imine; il se produit une vive réaction avec dégagement d'azote; la liqueur bleue devient jaune et par évaporation fournit des cristaux jaunes de dérivé nitrosé. Mais il est bien préférable de diriger un courant d'anhydride azoteux qui provient de l'attaque de l'anhydride arsénieux vitreux par l'acide azotique, dans une solution chloroformique d'éthylidène-imine (5^{gr} pour 30 cc.) refroidie par le chlorure de méthyle, en s'arrêtant dès que la mousse devient abondante. On verse alors la solution chloroformique jaune dans l'eau pour enlever l'azotate d'ammonium et les acides formés au cours de la réaction; on décante, on épuise l'eau-mère aqueuse avec un peu de chloroforme qu'on réunit au premier, et l'ensemble des solutions chloroformiques est lavé encore une fois avec de l'eau pure, puis enfin évaporé rapidement dans un courant d'air à froid. Il reste une masse visqueuse marron qui cristallise par arrosage avec un peu d'alcool; on essore le produit et on le fait dissoudre dans l'alcool absolu bouillant d'où il cristallise par refroidissement; on peut ensuite le faire recristalliser par évaporation spontanée de ses solutions chloroformiques ou benzéniques.

Cinq grammes d'éthylidène-imine donnent 0^{gr},20 à 0^{gr},30 de dérivé nitrosé pur, provenant de 0^{gr},40 à 0^{gr},50 de produit brut. Ce faible rendement tient à la nature même de la réaction qui libère de l'eau, laquelle transforme l'imine anhydre en son hydrate (1); or, l'expérience de nitrosation avec l'hydrate qui est insoluble dans le chloroforme donne des résultats à peu près nuls, sans doute parce qu'il réagit surtout suivant le processus (2) qui régénère toute l'eau; enfin l'anhydride azoteux contient de l'hypoazotide, lequel au contact de l'eau libérée fournit de l'acide azotique qui décompose autant d'hydrate d'éthylidène-imine avec formation d'azotate d'ammonium (3); celui-ci se forme effectivement dans toutes les préparations :



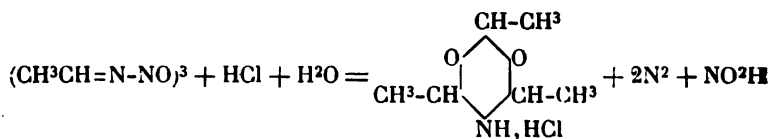
Le dérivé trinitrosé de l'éthylidène-imine se sépare de l'alcool en aiguilles opaques blanc jaunâtre; du benzène et du chloroforme, en assez gros cristaux transparents couleur de soufre, ayant la forme de prismes droits à base losangique, tronqués sur l'angle aigu; il fond à 161° (corr.) sans décomposition. Un échantillon conservé à l'obscurité, depuis trois ans, ne s'est pas altéré, tandis

qu'un autre, exposé à la lumière diffuse, s'est légèrement teinté du côté le plus éclairé avec formation de traces de matières brunes insolubles dans le chloroforme; c'est donc un corps bien stable. Il se dissout à la température ordinaire dans 195 p. d'alcool absolu, 32 de benzène, 9 à 10 de chloroforme, 17 d'acide acétique; il est insoluble dans l'eau.

Il donne avec intensité la réaction des corps nitrosés. L'acide acétique à chaud donne jusqu'à 36 0/0 d'azote gazeux, presque exclusivement suivant la réaction :



L'acide chlorhydrique froid dégage seulement sur 38,8 0/0 qui contient le corps 30 à 33 0/0 d'azote accompagné de vapeurs nitreuses, tandis qu'il reste de l'azote ammoniacal dans l'acide, sans doute par suite de la formation du chlorhydrate de la nitrosoparaldimine de Curtius et Jay (1) :



L'analyse élémentaire a donné comme moyenne : C, 33.06; H, 5.78; N, 38.84; le calcul exigeant pour $\text{C}^3\text{H}^4\text{N}^3\text{O}$: C, 33.33; H, 5.55; N, 38.88. La cryoscopie effectuée dans trois dissolvants a conduit de la façon la plus nette à la formule trimérisée $(\text{C}^3\text{H}^4\text{N}^3\text{O})^3$ de poids moléculaire 216. On a trouvé, en effet :

	Dans le benzène.		Dans le bromure d'éthylène.		Dans l'acide acétique.	
Concentration 0/0.....	1,526	1,09	0,814	0,542	1,939	1,385
Abaissement.....	0°375	0°27	0°45	0°30	0°36	0°25
Poids moléculaire.....	199	198	213	213	210	216

Ce dérivé nitrosé est donc différent de celui que R. Kudernatsch (2) a décrit en 1900, comme provenant, non pas de l'aldéhydate d'ammoniaque, mais d'une base $\text{C}^1\text{H}^3\text{N}^2$, résultant du chauffage de celui-ci avec de l'ammoniaque à 140-150° pendant 3-4 heures. Kudernatsch a attribué à son composé nitrosé la formule compliquée $\text{C}^1\text{H}^3\text{O}^3\text{N}^4$, parce qu'il ne lui était pas permis

(1) *D. ch. G.*, t. 23, p. 741, 1890.

(2) *Mon. f. Ch.*, t. 21, p. 137; 1900. *Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 497; 1900,

d'en faire un dérivé direct de sa base qu'il a considérée comme une *hexa-éthylidène-tétramine*, $(\text{CH}_3\text{-CH=})_6\text{N}^4$, homologue de l'hexaméthylène-tétramine $(\text{CH}_2)_6\text{N}^4$, donc forcément quatre fois base tertiaire. Pourtant on remarquera qu'en multipliant sa formule par 12/19 on a $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}_3\text{N}^6$, c'est-à-dire presque exactement la formule d'un dérivé trinitrosé $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{N}^4(\text{NO})^3$. La moyenne des analyses de Kudernatsch est : C, 46.00; H, 7.30; N, 31.14, alors que cette dernière formule exige : C, 46.30; H, 6.75; N, 31.51.

J'ai pensé que la base $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{N}^4$ était identique à la tricrotonylénamine, ou mieux, tricrotonylidène-tétramine préparée par Wurtz (1) au moyen de l'aldéhyde crotonique et de l'ammoniaque à 100°; on conçoit facilement une crotonisation de l'aldéhyde dans les conditions où s'est placé Kudernatsch et, en effet, ayant préparé les deux bases issues de l'aldéhyde crotonique et de l'aldéhydate d'ammoniaque, j'ai facilement vérifié leur identité; le petit tableau ci-dessous où j'ai indiqué les expériences nouvelles en italique le montrera :

Base de Kudernatsch.

Cristallise avec $6\text{H}_2\text{O}$. Triacide...

Hydratée, fond à 98°. Anhydre à 102°.

Dérivé nitrosé, fondant à 212° avec déc., donnant 27.3 0/0 d'azote par SO^4H^2 .

Dérivé chloré à l'azote détonant à 70°.

Picrate en aig. fondant mal à 124°, déc. à 130°.

Base de Wurtz.

Idem.

Fond à 102°, après s'être déshydratée.

Dérivé trinitrosé décomposable à 210°, donnant 26.9 0/0 d'azote par HCl.

Dérivé trichloré détonant à 70°.

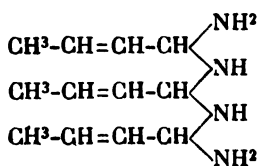
Idem.

Il est vrai que Kudernatsch a indiqué sa base comme clinorhombique tandis que Wurtz avait trouvé la tricrotonylénamine orthorhombique. En réalité, les deux bases se présentent sous le microscope avec le même aspect de cristaux lamellaires de forme hexagonale allongée, la purification les rend plus trapus et ils m'ont paru nettement clinorhombiques avec faces h_1 .

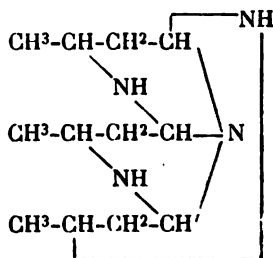
Les expériences citées ci-dessus font ressortir nettement la fonction trisecondaire de la base $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{N}^4$ observée déjà avec les dérivés de l'hexaméthylène-amine et plus haut avec la trinitroso-triéthylène-triamine. En particulier, l'action des acides sur le dérivé trinitrosé est remarquable; elle libère sans vapeurs nitreuses

(1) C. R., t. 88, p. 1154; 1879.

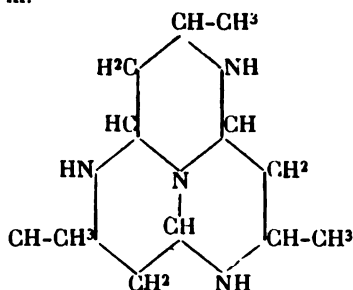
les 6/7 de l'azote total, $31,51 \times 6/7 = 27,01$, par la destruction des $3(=N.NO)$ en $3(=O + N^2)$, de sorte que le chiffre indiqué par Kudernatsch prend rétrospectivement une signification importante. La tricrotonylidène-tétramine ne saurait donc avoir la constitution III assignée par Wurtz. Il est très vraisemblable que les doubles liaisons entrent en jeu dans la fixation de l'ammoniaque et l'une des façons les plus simples de traduire ce fait avec formation de trois fonctions amine secondaire conduit à la formule IV, dont la formule V est une autre disposition.



III.



IV.



V.

En fait, la formation de la tricrotonylidène-tétramine par le procédé de Wurtz est accompagnée de celle d'un isomère prévu par l'arrangement V et dont l'étude comparative sera faite ultérieurement.

En résumé, la formule de l'aldéhydate d'ammoniaque est bien celle d'une imine trinérivée et les raisonnements chimiques qui ne tiennent pas compte de ce fait risquent d'être entachés d'erreur; pour l'instant, cette imine et la paraldimine constituent les seuls dérivés bien définis de l'aldéhyde et de l'ammoniaque, car l'hexaéthylidène-tétramine se confond avec la tricrotonylidène-tétramine.

Add. — L'aldéhyde crotonique qui m'a servi a été préparé en faisant absorber les valeurs d'aldéhyde par l'acide sulfurique. Il

m'a semblé que la densité 1,033 donnée par Bauer (1) et reproduite par la plupart des ouvrages devait être inexacte, car ce liquide est manifestement plus léger que l'eau. En effet, j'ai trouvé $D_4^0 = 0,8715$, $D_{15}^4 = 0,8593$. Plus tard, je me suis aperçu que la densité de l'aldéhyde crotonique avait été parfaitement déterminée par Henninger (2) qui a trouvé pour un corps issu de l'aldol $D_0 = 0,8756$, $D_{15} = 0,8607$ et pour un autre issu de l'érythrite $D_0 = 0,8795$, $D_{15} = 0,8645$. Les recueils ne paraissent pas avoir relevé ces déterminations, sans doute parce qu'Henninger n'a pas insisté sur l'inexactitude du chiffre 1,033.

N° 86. — Dédoublément de l'acide α -amino- β -méthyl- β -éthylpropionique en ses deux inverses optiques (1); par M. René LOCQUIN.

Dans une note présentée à l'Académie des sciences le 10 juillet 1905 (3), M. Bouveault et moi avons attiré l'attention sur ce fait que l'*iso-leucine* découverte par M. Ehrlich (4) dans les mélasses de betteraves devait être l'un des acides α -amino- β -méthyléthylpropioniques $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}(\text{CH}^3)\text{-CH}(\text{NH}^2)\text{-CO}^2\text{H}$ qui, en raison de la présence de deux atomes de carbone asymétriques, doivent exister sous quatre formes énantiomorphes deux à deux.

Dans la même note, que suivit un mémoire plus détaillé dans le *Bulletin* de la Société chimique (5), nous avons exposé comment, pour vérifier cette opinion, nous avons préparé synthétiquement, par application de notre procédé d'hydrogénation des éthers oximides, l'un des deux acides α -amino- β -méthyléthylpropioniques racémiques prévus par la théorie et nous avons, en même temps annoncé notre intention de dédoubler ce racémique en ses composants actifs de façon à pouvoir comparer les produits de dédoublément ainsi obtenus avec les produits naturels découverts par M. Ehrlich.

Depuis notre communication à l'Académie des sciences, nous avons eu connaissance, par l'intermédiaire du numéro du 12 juillet 1905, des *Centralblatt*, que, dans une publication spéciale qui

(1) C. R., t. 54, p. 55; 1860.

(2) Ann. Chim. Phys. (6), t. 7, p. 217; 1886.

(3) BOUVEAULT et R. LOCQUIN, C. R., 1905, t. 141, p. 115.

(4) F. EHRLICH, D. ch. G., 1904, t. 37, p. 1809.

(5) BOUVEAULT et R. LOCQUIN, Bull. Soc. chim. (3), t. 31, p. 1176 à 1180; 1904, et t. 35, p. 965; 1906.

a précédé la nôtre de quelques semaines (1), M. Ehrlich s'était déjà livré à des considérations identiques aux nôtres et qu'il avait cherché lui aussi à en prouver le bien fondé par une synthèse de l'isoleucine.

Pour cette synthèse, M. Ehrlich est parti de l'alcool amylique actif qu'il a successivement transformé en aldéhyde valérique, valéraldéhydate d'ammoniaque α -amino-nitrile. Par saponification de ce dernier, il obtint un acide α -aminé correspondant entièrement à la *d. allo-isoleucine*, isomère stéréochimique de *d.-isoleucine*, isomère qui prend naissance par transposition de cette dernière sous l'action des alcalis.

Nous nous permettons de faire remarquer qu'une synthèse de de l'isoleucine, réalisée dans ces conditions, est incomplète puisqu'elle ne permet d'obtenir que l'un des composants actifs et que de plus elle présente le même point faible que la synthèse de la leucine ordinaire réalisée par M. E. Fischer (2). En effet, pour des raisons identiques à celles que M. Bouveault et moi avons exposées autrefois (3), on ne peut considérer comme total et absolument rigoureux un procédé de synthèse basé sur l'emploi d'une matière première d'origine naturelle de pureté incertaine, et même, peut-on dire, d'impureté certaine.

Au contraire, une synthèse dont le point de départ est la méthyléthylcétone et l'éther acétylacétique — produits qu'on peut se procurer à l'état de pureté parfaite et qui sont les seuls auxquels nous nous soyons adressés (4) — nous paraissait beaucoup plus probante et beaucoup plus décisive. Aussi, sans qu'il nous soit jamais venu à l'idée de diminuer la valeur du remarquable travail de M. Ehrlich, travail des plus laborieux et des plus délicats qui fut particulièrement bien conduit, nous avons tenu à donner suite à notre intention première et nous avons entrepris et réalisé le dédoublement, en ses deux inverses optiques, de l'acide aminé racémique et réellement synthétique que nous avons précédemment décrit.

Les tentatives que nous avons effectuées pour arriver à ce résultat n'ont été couronnées de succès qu'après de nombreux essais infructueux.

(1) F. EHRLICH, *Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zuckerindustrie*, t. 55, p. 539 (5 juin 1905). Extrait dans les *Centralblatt*, 1905, p. 156 (12 juillet).

(2) E. FISCHER, *D. ch. G.*, t. 33, p. 2370, et *Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 988.

(3) BOUVEAULT et René LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.* (3), 1914, t. 31, p. 1182.

(4) René LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. 35, p. 962.

Nous avons d'abord espéré pouvoir réaliser le dédoublement en partant — comme l'avait fait M. E. Fischer (1) dans des cas analogues — du dérivé benzoylé de notre acide aminé et en combinant ce dérivé aux diverses bases alcaloïdiques (quinine, quinine, brucine, strychnine et cinchonine). Malheureusement tous les sels que nous avons obtenus ainsi étaient tellement solubles dans les divers solvants qu'il nous a été impossible d'arriver à une séparation quelconque.

Les dérivés benzène et para-toluène sulfonés, employés à la place du dérivé benzoylé, ne donnant pas de meilleurs résultats, nous avons essayé de réaliser le dédoublement cherché en utilisant, non plus le côté acide, mais le côté basique de la molécule de notre racémique.

Au lieu de bloquer le groupement $-NH^2$ par un radical C^6H^5-CO- , $C^6H^5-SO^2-$, etc..., et de combiner le groupement $COOH$ libre avec une base active, nous avons imaginé de combiner le groupement $-NH^2$ avec un acide optiquement actif, en l'espèce l'acide camphorique. En chauffant à 100° les amines avec de l'anhydride camphorique, on obtient, en effet, sans difficulté (2)

les acides α -camphoramiques du type $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow CO-N \\ \searrow CO^2H \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow R \\ \searrow R' \end{matrix} (\beta)$ qui

sont en général bien cristallisés. On pouvait espérer que les acides α -camphoramiques actifs dérivant de notre acide α -aminé racémique se laisseraient séparer. Mais notre espoir a été déçu, car si nous avons pu facilement obtenir un acide camphoramique solide par saponification du produit résultant de l'action de l'anhydride camphorique sur l' α -amino-méthylpropionate d'éthyle, cet acide camphoramique s'est obstinément refusé à se laisser dédoubler par cristallisation.

Nous en étions là de nos recherches, lorsque nous eûmes connaissance du travail de MM. E. Fischer et Warburg (3) qui nous apprit que, par l'intermédiaire des sels de brucine, le dérivé formylé de la leucine ordinaire se prêtait mieux au dédoublement que tous les autres dérivés employés jusqu'alors. Nous appliquâmes alors aussitôt le procédé de MM. Fischer et Warburg au

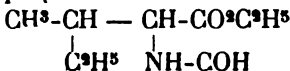
(1) E. FISCHER, *loc. cit.*

(2) K. AUWERS et H. SCHNELL, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 1522 et *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. 12, p. 85. Voir aussi W. NOYES, *D. ch. G.*, t. 28, p. 547 et *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. 16, p. 458.

(3) E. FISCHER et WARBURG, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 3997, et extrait, *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. 36, p. 652.

dédoublément de notre racémique, et cette fois, après quelques tâtonnements inévitables, nous avons pleinement atteint le but désiré.

a) *Préparation de la combinaison formylée.* — Comme la matière première que nous obtenons le plus facilement par réduction des oxymido-éthers au moyen du zinc et de l'alcool chlorhydrique est constituée non pas par les acides aminés eux-mêmes, mais par leurs éthers, nous avons pensé qu'il serait peut-être plus avantageux de préparer d'abord le dérivé formylé de l'éther et de saponifier ensuite le carboxéthyle de façon à avoir l'acide formiamidé correspondant. La préparation de l' α -formiamido-méthyléthylpropionate d'éthyle



ne pré-

sente pas de difficultés; il suffit, en effet, de chauffer à 130°, pendant 3 ou 4 heures, l'éther aminé avec une fois et demie son poids d'acide formique anhydre et de rectifier dans le vide sans autre traitement. On obtient ainsi, avec un rendement supérieur à 80 0/0 de la théorie, un liquide bouillant, sans décomposition, à 163° sous 17 mm. de poids spécifique $D_4^{20} = 1.056$ et possédant bien la composition désirée. — Trouvé: C, 57.77; H, 9.42 — calculé pour $\text{C}^*\text{H}_{17}\text{O}^*\text{N}$: C, 57.75; H, 9.09. Malheureusement, lorsqu'on cherche à saponifier le groupement éther de ce composé, on le déformyle du même coup, et cela même lorsqu'on emploie l'eau seule à l'autoclave à 165-175°. Il est donc indispensable de formyler l'acide aminé racémique lui-même. Comme nous l'avons déjà dit (1), ce dernier peut d'ailleurs s'obtenir sans difficulté en saponifiant par agitation à froid, avec de la soude à 8 0/0, l'éther correspondant, mais il est encore beaucoup plus pratique de chauffer simplement l'éther α -aminé avec 7 ou 8 fois son poids d'eau sous pression à 170° pendant 5 ou 6 heures. Dans ces conditions, la saponification est totale et il suffit de concentrer le liquide pour voir l'acide aminé se déposer absolument pur.

La formylation de ce dernier se réalise par le mode opératoire suivant qui n'est que la copie de celui qu'ont indiqué MM. Fischer et Warburg: Dans un petit ballon surmonté d'un long tube étroit on chauffe pendant trois heures au bain marie l'acide aminé avec environ une fois et demie son poids d'acide formique à 98-99 0/0. On évapore dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, on ajoute au résidu une nouvelle quantité d'acide formique pur égale à la

(1) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. 35, p. 968.

première et l'on recommence le même traitement. Après concentration de la liqueur, le dérivé formylé cristallise par refroidissement. On broie la masse avec son poids d'acide chlorhydrique glacial à 3 ou 4 0/0, de façon à dissoudre l'acide aminé non combiné, on essore, lave à l'eau et fait recristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de petites paillettes que nous avons déjà décrites (1) et qui fondent à 121° sur le bain de mercure.

Le rendement en dérivé formylé racémique de 1^{er} jet est d'environ 60 0/0 de la théorie. Nous avons constaté que l'évaporation des eaux-mères formiques ou chlorhydriques laisse une importante masse résiduelle dont, par un traitement analogue à celui que nous verrons tout à l'heure à propos de la régénération des produits dédoublés, on peut retirer une certaine quantité d'acide aminé racémique susceptible d'être formylé à nouveau.

b). *Formation des sels de brucine.* — Contrairement à ce qu'avaient constaté MM. Fischer et Warburg dans le cas de la leucine ordinaire, il est nécessaire de combiner l'acide α -amino- β -méthyl-éthylpropionique racémique avec la brucine en solutions alcooliques très concentrées, car, sans cette précaution, rien ne cristallise. Nous avons obtenu les meilleurs résultats de la façon suivante: 28 gr. d'acide formiamidé ont été dissous dans 100 gr. d'alcool absolu et la liqueur a été ajoutée à une solution tiède de 65 gr. de brucine (1 molécule) dans 650 gr. d'alcool absolu. Dans ces conditions, il ne tarde pas à se déposer un sel qu'on filtre après 48 h. de repos aux environs de 0°. On obtient ainsi 42 gr. de produit soluble qui fond sans netteté vers 150-154° et qu'un simple lavage à l'alcool rend suffisamment propre pour les traitements ultérieurs. Si on abandonne les eaux-mères alcooliques à la concentration par évaporation à l'air libre d'abord et par dessiccation dans le vide ensuite, le sel du deuxième acide actif se solidifie à son tour mais assez lentement. Ce dernier sel est extrêmement soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, etc., aussi est-il à peu près impossible de le purifier par cristallisation. Heureusement, pour lui comme pour le précédent, point n'est besoin d'attendre ce résultat pour l'utiliser. Comme nous le verrons tout à l'heure, le sel de brucine le moins soluble qui se dépose en premier lieu renferme le composant *lévogyre* du racémique, tandis que le composant *dextrogyre* donne le sel qui reste dans les eaux-mères.

c). *Décomposition des sels de brucine.* — Le déplacement de la brucine des sels obtenus précédemment se réalise sans difficultés

(1) (BOUVEAULT et R. LOCQUIN, *Bull.* (3), 1906, t. 35, p. 969.

par la méthode classique. Qu'il s'agisse du sel déposé en premier lieu ou de celui qui reste dans les eaux-mères le traitement est le même. On dissout le sel alcaloïdique séché dans le vide dans 3 fois ou 3 fois 1/2 son poids d'eau et l'on ajoute à cette solution une liqueur titrée de soude normale ou, mieux encore de baryte, à cause de la complète insolubilité du chlorure de baryum dans l'alcool, propriété qui sera mise à profit plus tard. On s'arrange de façon à employer une quantité d'alcali légèrement supérieure à celle qui est nécessaire pour précipiter entièrement la brucine et l'on extrait cette dernière par trois agitations au chloroforme. La solution aqueuse, filtrée sur un papier mouillé, est alors additionnée d'une liqueur titrée d'acide chlorhydrique en quantité exactement correspondante à celle de la soude ou de la baryte employée, et le tout est évaporé à sec dans le vide aussi rapidement et à température aussi basse que possible car l'eau bouillante détruit partiellement la combinaison formylée. Le résidu sec est repris par l'alcool absolu bouillant qui dissout l'acide formiamidé et laisse les chlorures de sodium ou de baryum ainsi que certaines traces d'impuretés dont nous ignorons la nature.

La solution alcoolique abandonne, par évaporation, l'acide formiamidé qu'on purifie par cristallisations répétées dans l'eau, de chaud à froid. Ce traitement est absolument nécessaire car si on examine les diverses eaux-mères on en extrait une certaine quantité d'acide formiamidé racémique reconnaissable à son point de fusion (121-122°). La présence de cet acide racémique ne saurait surprendre si l'on se rappelle que nous sommes partis des sels alcaloïdiques bruts pour en extraire les acides actifs. On pourrait sans doute diminuer la quantité du racémique ainsi retrouvé en purifiant soigneusement les sels de brucine avant de les décomposer. Mais en raison de la facilité avec laquelle s'éliminent les traces d'acide racémique qui souillent le produit actif, nous considérons le mode de traitement que nous indiquons ci-dessus comme plus rapide et plus sûr que tout autre.

En partant de 38 gr. de l'un quelconque des sels de brucine secs, on obtient ainsi finalement 8 gr. d'acide formiamidé droit ou gauche qui, après cristallisation par évaporation lente de l'alcool, forme de magnifiques cristaux fondant à 156-157° sur le bain de mercure, mais avec tournolements à partir de 154°. Nous exposons plus loin les déterminations polarimétriques relatives à ces dérivés.

d). *Régénération des acides α -aminés optiquement actifs de leurs dérivés formylés correspondants.* — Sur ce point, nous avons

suivi, pas à pas, les indications de MM. Fischer et Warburg (*loc. cit.*), relativement à l'hydrolyse des combinaisons formylées de la leucine ordinaire. Le procédé consiste à chauffer pendant une heure ou une heure et demie au bain-marie ces combinaisons formylées avec 10 fois leur poids d'acide chlorhydrique à 10 0/0. Ce traitement effectué, on concentre dans le vide, ajoute de l'eau et concentre à nouveau dans le vide jusqu'à ce que tout l'acide formique ait été chassé. Après avoir étendu d'eau, on neutralise alors *exactement* avec une solution de lithine et l'on concentre le tout au bain-marie jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide aminé cristallise. Après refroidissement, on essore ce premier dépôt et l'on évapore les eaux-mères à sec dans le vide. En broyant le résidu avec un mélange d'alcool absolu et d'éther, on élimine complètement le chlorure de lithium sans dissoudre l'acide aminé.

En partant de 6 grammes de l'une quelconque des combinaisons formylées, droite ou gauche, on obtient ainsi, après une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, 5 gr. d'*acide α -amino- β -méthyléthylpropionique*, dextrogyre ou lévogyre, absolument pur et dont le sens de rotation optique est le même que celui de la combinaison formylée dont il dérive.

Nous décrirons, dans le mémoire suivant, les propriétés et les caractéristiques des divers produits que nous avons obtenus, et nous tirerons de cette description les conséquences qu'elle comporte.

N° 87. — Propriétés des acides α -amino- β -méthyléthylpropioniques optiquement actifs et de leurs dérivés. Identification avec l'isoleucine de M. F. Ehrlich (II); par M. René LOCQUIN.

Nous avons vu précédemment que, par hydrogénation de l' α -oximidométhyléthylpropionate d'éthyle, nous n'avons donné naissance qu'à un seul des deux acides α -aminés racémiques $C^2H_5-CH(CH_3)-CH(NH_2)-CO_2H$, bien que la théorie en laisse prévoir deux en raison de la présence de deux atomes de carbone asymétriques. Nous devons nous attendre à ce que les produits du dédoublement de ce racémique correspondissent *soit aux isoleucines*, dextrogyre ou lévogyre, soit à leurs isomères stéréochimiques, que M. F. Ehrlich a dénommés les *alto-isoleucines*, dextrogyre ou lévogyre.

Ainsi qu'on le verra par la suite, l'acide α -amino- β -méthyléthylpropionique racémique, que nous avons préparé synthétiquement, correspond à l'isoleucine racémique.

Nous savons par le mémoire précédent que lorsqu'on traite par la brucine le dérivé formylé de cet acide racémique, c'est le sel correspondant au composant lévogyre qui est le moins soluble et qui se dépose le premier, tandis que le sel formé par le composant dextrogyre reste dans les eaux-mères.

1° Acides α -formiamido- β -méthyléthylpropioniques optiquement actifs $C^7H^{13}O^3N$ -CH(CH³)-CH(NH-COH)-CO²H.

Régénérés de leurs sels alcaloïdiques respectifs par le procédé exposé ci-dessus, ces deux acides se présentent en fines aiguilles après cristallisation dans l'eau et en superbes cristaux translucides si on les laisse déposer par évaporation lente de l'alcool. Ils fondent, l'un et l'autre, à 156-157° avec tournolements dès 154° sur le bain de mercure.

A. COMPOSANT LÉVOGYRE : *Analyse.* — Trouvé : C, 52.52; H, 8.46 — calculé pour $C^7H^{13}O^3N$: C, 52.83; H, 8.17.

Pouvoir rotatoire spécifique (1) en solution dans l'alcool absolu :

a) Après une seule cristallisation dans l'eau : $P = 1^{\text{er}}, 3790$; $\pi = 12^{\text{er}}, 4257$; 0/0 de subst. = 11.09; $d = 0.8014$; $\alpha = -2^{\circ}, 12'$, $= -2^{\circ}, 20$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = -24^{\circ}, 74$.

b) Après une cristallisation dans l'eau suivie d'une cristallisation par évaporation de l'alcool : $P = 1^{\text{er}}, 3785$; $\pi = 12^{\text{er}}, 6235$; 0/0 de subst. = 10.9; $d = 0.7827$; $\alpha = -2^{\circ}, 18'$, $= -2^{\circ}, 30$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = -26^{\circ}, 91$.

c) Après deux cristallisations dans l'eau : $P = 1^{\text{er}}, 0641$;

(1) Tous les pouvoirs rotatoires spécifiques dont il sera question dans la suite ont été déterminés à la température de 18 à 20°, en se plaçant autant que possible dans les conditions expérimentales de nos devanciers, MM. E. Fischer et F. Ehrlich. Ils ont été calculés par la formule classique $(\alpha)_D^{20} = \frac{\alpha \pi}{l d P}$ dans laquelle :

P représente le poids de substance active dissoute ;

π , le poids total de la solution ;

d , le poids spécifique de cette solution à la température de l'expérience ;

α , la rotation observée ;

l , la longueur du tube (évaluée en décimètres).

signes abrégatifs que nous emploierons exclusivement au cours de notre exposé.

$\pi = 10^{\text{sr}}, 5700$; 0/0 de subst. = 10.06; $d = 0.823$; $\alpha = -2^{\circ}, 18'$,
 = $-2^{\circ}, 30$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = -27^{\circ}, 76$.

B. COMPOSANT DEXTROGYRE : *Dosage d'azote*. — Trouvé : N, 8.36
 — calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$: N, 8.80.

Pouvoir rotatoire spécifique en solution dans l'alcool absolu :

a) Après une seule cristallisation dans l'eau : $P = 0^{\text{sr}}, 9087$;
 $\pi = 8^{\text{sr}}, 8420$; 0/0 de subst. = 10.2; $d = 0.8163$; $\alpha = +2^{\circ}, 12'$,
 = $2^{\circ}, 20$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = +25^{\circ}, 24$.

b) Après deux cristallisations dans l'eau : $P = 0^{\text{sr}}, 7766$;
 $\pi = 8^{\text{sr}}, 5908$; 0/0 de subst. = 9.04; $d = 0.8141$; $\alpha = +2^{\circ}, 5'$,
 = $+2^{\circ}, 8$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = +28^{\circ}, 26$.

La publication de MM. E. Fischer et Warburg (*loc. cit.*) sur les formylleucines étant postérieure au travail de M. Ehrlich, ce dernier auteur n'avait pas fait le dérivé formylé de l'isoleucine dextrogyre qu'il avait extraite des mélasses de betteraves. Sur notre demande, il a bien voulu préparer tout spécialement ce dérivé et, après l'avoir comparé à un petit échantillon d'acide α -formiamido- β -méthyl-éthylpropionique dextrogyre que nous lui avons envoyé au mois de janvier dernier, il nous a très obligeamment fait part (1) des résultats de cette comparaison qu'il nous autorise à publier en même temps que les nôtres.

Le dérivé formylé qu'il a obtenu, deux fois cristallisé, se ramollit, dit-il, à 154° et fond nettement à 156° , tandis qu'en se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales, le produit que nous lui avons envoyé se ramollit vers 152° et fond à $155-156^{\circ}$. Devons-nous faire état de cette divergence d'un demi-degré? Nous ne le pensons pas,

En ce qui concerne les déterminations optiques, M. Ehrlich, faute de substance en quantité suffisante, n'a pu employer qu'un produit cristallisé *une seule fois*. Pour $P = 0^{\text{sr}}, 9382$; $\pi = 10^{\text{sr}}, 4441$; 0/0 = 8.98 (dans l'alcool presque absolu); $d = 0.8150$, il a observé une rotation $\alpha = +3^{\circ}, 7$ pour $l = 2$. D'où $(\alpha)_D^{20} = +25^{\circ}, 41$.

Cette donnée se trouve, comme on le voit, à peu près identique à celle que nous avons obtenue en partant des acides formylés *d* ou *l*, également cristallisés *une seule fois*, mais elle diffère de 2 à 3° du pouvoir rotatoire spécifique du produit deux fois cristallisé dans l'eau et que nous considérons comme le plus pur. Il est probable que si M. Ehrlich avait pu faire subir une plus grande purification à son produit naturel, il aurait été, comme nous, amené

(1) Communication par lettre particulière du 13 avril 1907.

à une constante optique plus élevée. Nous serions heureux que notre bienveillant correspondant voulût bien continuer la comparaison commencée et qu'il pût un jour apporter un résultat définitif confirmant ou infirmant celui de ses observations préliminaires.

2° *Acides α -amino- β -méthyl-éthylpropioniques optiquement actifs*
 $C^2H^5-CH(CH^3)-CH(NH^2)-CO^2H$.

Ces acides se déposent après deux cristallisations dans l'eau en petites paillettes brillantes; ils possèdent, l'un et l'autre, une saveur fade légèrement amère et fondent avec sublimation vers 280-290°, donnée qui n'a qu'une importance tout à fait relative car elle est très élastique. En revanche, le pouvoir rotatoire de ces acides aminés est beaucoup plus caractéristique, surtout en solution chlorhydrique.

A. COMPOSANT LÉVOGYRE : *Analyse.* — Trouvé : C, 54.75 ; H, 10.22 ; N, 10.70 — calculé pour $C^5H^{13}O^2N$: C, 54.96 ; H, 9.92 ; N, 10.69.

Pouvoir rotatoire spécifique :

a) En solution aqueuse : $P = 0^{\text{sr}},6900$; $\pi = 22^{\text{sr}},2025$; 0/0 de subst. = 3.10; $d = 1.006$; $\alpha = -40^\circ$, $= -0^\circ,66$ pour $l = 2$. Donc $(\alpha)_D^{20} = -10^\circ,55$.

b) En solution dans l'acide chlorhydrique étendu (préparé en ajoutant 80 gr. d'eau à 20 gr. d'acide fumant commercial) : $P = 0^{\text{sr}},5202$; $\pi = 12^{\text{sr}},7364$; 0/0 de subst. = 4.084; $d = 1.038$; $\alpha = -1^\circ,20'$, $= -1^\circ,33$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = -31^\circ,37$.

c) En solution dans l'acide chlorhydrique à 13° B^e (c'est-à-dire renfermant 0/0 20 gr. d'HCl gazeux et 80 gr. d'eau) : $P = 0^{\text{sr}},5241$; $\pi = 12^{\text{sr}},5367$; 0/0 = 4.18; $d = 1.083$; $\alpha = -1^\circ,51'$, $= -1^\circ,85$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = -40^\circ,86$.

B. COMPOSANT DEXTROGYRE : *Analyse.* — Trouvé : C, 54.41 ; H, 10.20 — calculé pour $C^5H^{13}O^2N$: C, 54.96 ; H, 9.92.

Pouvoir rotatoire spécifique :

d) En solution aqueuse : $P = 0^{\text{sr}},6233$; $\pi = 20^{\text{sr}},2381$; 0/0 = 3.08; $d = 1.008$; $\alpha = +42'$, $= +0^\circ,70$ pour $l = 2$. Donc $(\alpha)_D^{20} = +11^\circ,29$.

e) En solution dans l'acide chlorhydrique étendu à 13° B^e (c'est-à-dire renfermant 20 gr. de gaz HCl et 80 gr. d'eau pour 100 gr. de solution) : $P = 0^{\text{sr}},5333$; $\pi = 11^{\text{sr}},4855$; 0/0 = 4.64; $d = 1.098$; $\alpha = +2^\circ,4'$, $= +2^\circ,07$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = +40^\circ,61$.

Dans sa première publication (1), M. Ehrlich a donné les chiffres suivants sur la rotation spécifique de l'isoleucine naturelle :

a) En solution aqueuse de poids spécifique = 1.0078, renfermant 3.87 0/0 de substance $(\alpha)_D^{20} = +9^{\circ},74$.

b) En solution dans l'acide chlorhydrique à 20 0/0 de poids spécifique = 1.094 et renfermant 4.57 0/0 de substance $(\alpha)_D^{20} = +36^{\circ},80$.

Ces chiffres sont, comme on le voit, légèrement inférieurs aux nôtres. Cette différence pourrait tenir à la présence, dans l'acide aminé que nous avons obtenu, d'une petite quantité de l'isomère stéréochimique que nous n'avons pu isoler, et qui serait une allo-isoleucine. Il faudrait alors admettre qu'au cours des cristallisations successives, les fractions présentant un pouvoir rotatoire de même sens se fussent accumulées et que, de plus, l'isomère stéréochimique en question possédât un pouvoir rotatoire spécifique plus élevé que celui de l'acide α -aminé synthétique décrit ci-dessus.

Cette hypothèse nous paraît inadmissible. Nous croyons plutôt que les déterminations optiques faites par M. Ehrlich ne s'appliquent pas à un produit rigoureusement pur. En effet, étant donnée son origine : l'alcool amylique naturel, il se pourrait fort bien, malgré tous les soins et toute l'habileté de M. Ehrlich, que la *d*-isoleucine renfermât quelques traces de *l*-leucine ordinaire dont la présence expliquerait les chiffres un peu faibles obtenus par l'auteur. L'extraction et la séparation des leucines des produits naturels constituant un travail des plus laborieux, il n'y aurait là rien d'étonnant.

Il se pourrait encore, comme d'ailleurs M. Ehrlich le reconnaît spontanément dans la lettre qu'il nous a adressée, qu'au cours du travail alcalin de la fabrication du sucre, la *d*-isoleucine naturelle se fût partiellement transposée en son isomère stéréochimique, l'allo-isoleucine. Le résultat serait alors le même que dans le cas précédent, car, selon M. Ehrlich, en solution hydrochlorhydrique, la *d*-allo-isoleucine fait tourner le plan de polarisation à gauche.

Un jour, sans doute, par l'application de méthodes nouvelles, ce point de détail sera contrôlé et complètement élucidé; mais il y a, dès maintenant, de solides raisons pour croire que, dans sa forme primitive naturelle, l'isoleucine possède un pouvoir rotatoire spécifique plus élevé que celui qu'a observé M. Ehrlich pour une isoleucine torturée par les réactifs les plus variés.

(1) F. EHRLICH. *D. ch. G.*, 1904, II, t. 37, p. 1824.

3° *Dérivé benzoylé de l'acide α -amino- β -méthyl-éthylpropionique synthétique lévogyre.*

Ce dérivé benzoylé a été préparé, comme ses homologues, par la méthode Schotten Baumann, en suivant les indications qu'a au trefois données M. E. Fischer (1) à propos du dérivé benzoylé de la leucine ordinaire. Il se dépose, après cristallisation dans la benzine, sous forme de petites aiguilles fondant à 118° sur le bain de mercure, insolubles dans le pétrole et ne cristallisant pas bien dans l'eau.

Analyse. — Trouvé : N, 5.74 — calculé pour $C^{13}H^{17}O^3N$: N, 5.95.

Pouvoir rotatoire spécifique en solution dans la soude demi-normale : $P = 0^{sr},7643$; $\pi = 10^{sr},8511$; 0/0 de subst. = 7.04 ; $d = 1.091$; $\alpha = -2^\circ$ pour $l = 1$. Donc $(\alpha)_D^{20} = -26^\circ,03$.

M. Ehrlich a obtenu pour la benzoyl-*d*-isoleucine naturelle un point de fusion de 117° avec suintement dès 114° , et comme pouvoir rotatoire (avec un pourcentage de substance = 7.43 et un poids spécifique de solution = 1.031) $(\alpha)_D^{20} = +26^\circ,36$, chiffre absolument identique au nôtre à cela près que nous obtenons une rotation de sens contraire, car, faute de substance correspondante, nous sommes partis du composant lévogyre et non du composant dextrogyre.

4° *Dérivés benzène-sulfonés des acides α -amino- β -méthyl-éthylpropioniques synthétiques, racémique et dextrogyre.*

Ces corps ont été préparés comme le précédent, en remplaçant le chlorure de benzoyle par le chlorure de l'acide benzène-sulfonique.

Le dérivé benzène sulfoné de l'acide racémique, que nous n'avons pas décrit lorsque nous nous sommes occupés de ce dernier, se dépose du benzène en petits cristaux fondant à 169° .

Analyse. — Trouvé : C, 53.38 ; H, 6.58 — calculé pour $C^9H^5-CH(CH^3)-CH(NH-SO^2C^6H^5)CO^2H$: C, 53.14 ; H, 6.13.

Quant au dérivé benzène sulfoné de l'acide aminé dextrogyre, il cristallise dans le benzène bouillant d'où il se dépose avec du

(1) E. FISCHER. *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 2372, et *Bull. Soc. chim.* (3), 1900, t. 24, p. 988.

benzène de cristallisation, qu'il perd à l'air sec ou au bain-marie et fond alors à 149° (M. Ehrlich indique pour le sien 149-150°).

Analyse. — Trouvé : C, 52.98 ; H, 6.37 — calculé pour $C^{12}H^{17}O^{16}SN$: C, 53.14 ; H, 6.13.

Pouvoir rotatoire spécifique en solution dans la soude tiers-normale : $P = 1^{\circ}5941$; $\pi = 21^{\circ}6111$; 0/0 de substance = 7.37 ; $d = 1.02$; $\alpha = -1^{\circ}46'$, $= -1^{\circ}766$. Donc $(\alpha)_D^{20} = -11^{\circ}63$.

Ainsi qu'on le voit, l'introduction d'un atome de soufre dans la molécule change le sens du pouvoir rotatoire, fait déjà constaté par M. Ehrlich qui, pour le dérivé benzène sulfoné de la d.-isoleucine naturelle, a obtenu une rotation $(\alpha)_D^{20} = -12.04$ en solution dans la soude tiers-normale pour une concentration de 7.62 0/0 de substance et $d = 1.030$.

Résumé et conclusion.

Des faits que nous avons exposés et des comparaisons que nous avons établies, il résulte de la façon la plus manifeste qu'il y a *identité entre l'acide α -amino- β -méthyl-éthylpropionique dextrogyre* (que nous avons préparé synthétiquement en partant exclusivement de la méthyl-éthylcétone et de l'acétylacétate d'éthyle) *et la d-isoleucine naturelle*, extraite par M. Ehrlich des mélasses de betteraves.

La synthèse que nous avons réalisée *est totale*, puisqu'elle nous a permis d'obtenir non seulement un composé racémique ou l'un des composants actifs, mais bien simultanément les deux inverses optiques, et cela sans que nous nous soyons jamais adressé à des produits naturels, déjà doués du pouvoir rotatoire ou de constitution incertaine.

La seule chose que nous puissions regretter, c'est que notre synthèse ne nous ait pas fourni du même coup, comme nous l'espérions, la forme racémique constituée par l'isomère stéréochimique de l'isoleucine racémique c'est-à-dire la forme racémique correspondant aux allo-isoleucines actives de M. Ehrlich.

(Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur quelques réactions catalytiques effectuées sous l'influence du charbon de bois (*communication préliminaire*) ; Georges LEMOINE (*C. R.*, t. 144, p. 357 ; 18.2.1907). — L'alcool éthylique anhydre, passant sur de la braise de boulanger chauffée vers 350°, se décompose en un gaz renfermant une assez forte proportion d'hydrogène et un liquide réducteur. La réaction est vraisemblablement la suivante : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{-COH} + \text{H}_2$.

L'eau oxygénée est décomposée par la braise de boulanger à basse température ; le dégagement d'oxygène a lieu avec abondance dès 16°.

Enfin, la réaction de l'acide iodique et de l'acide oxalique, produisant lentement de l'acide carbonique et de l'iode, est extrêmement accélérée par la braise, beaucoup moins par le charbon de sucre : avec le noir de platine, le dégagement de gaz est extraordinairement rapide.

R. MARQUIS.

Recherches sur la combinaison entre le carbone et l'azote élémentaires ; M. BERTHELOT (*C. R.*, t. 144, p. 354 ; 18.2.1907).

— L'auteur a montré autrefois que le carbone pur et l'azote ne se combinent dans aucune circonstance pour former le cyanogène. Il montre aujourd'hui, en étudiant la décomposition du cyanogène par l'étincelle électrique, qu'il ne se produit aucun équilibre stable entre l'azote et le carbone pur.

R. MARQUIS.

Sur la variation des tensions de vapeur en fonction de la température et la détermination des constantes ébullioscopiques ; Georges BAUME et D.-E. TSAKALOTOS (*C. R.*, t. 144, p. 373 ; 18.2.1907).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 MAI 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. AUDOUIN, chimiste, 8, place de la Madeleine.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. DE BONGÉ, 16, boulevard de Magenta, présenté par MM. BÉHAL et VALEUR ;

M. BONGRAND (Jacques-Charles), ingénieur chimiste, 4, rue Friant, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL ;

M^{lle} ROZENBAND, au laboratoire de l'Institut Pasteur, présentée par MM. BERTRAND et WEISWEILLER.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DUFFOUR (Alexis), professeur au lycée, rue Boudet, 21, à Bordeaux, présenté par MM. VÈZES et BÉHAL ;

M. BÆDTKER (Eyvind), maître de conférences à l'Université de Christiania (act. 4^{ter}, rue des Écoles, à Paris), présenté par MM. HALLER et BÉHAL ;

M. LIEBERMANN, professeur, Matthaikirchstrasse, 29, à Berlin W, présenté par MM. HALLER et BOUVEAULT ;

M. PIUTTI, professeur à l'Université de Naples, présenté par MM. FREUNDLER et BÉHAL ;

M. KOSTANECKI (von), professeur à l'Université de Berne, présenté par MM. BOUVEAULT et BÉHAL ;

M. TAMBON (Noël-Joseph), pharmacien principal de la marine, 9, rue Saint-Pierre, à Lorient (Morbihan), présenté par MM. LINDET et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;
Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach.

M^{me} MOISSAN offre à la Société le portrait de M. MOISSAN.

M. BOUVEAULT exprime la gratitude de la *Société chimique* pour ce précieux souvenir.

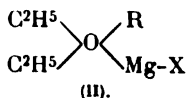
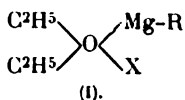
M. ROSENSTIEHL communique le résultat de ses recherches sur l'hydrolyse des sels et des éthers.

Il indique que, comme il y a des éthers à hydrolyse lente et à hydrolyse rapide, il y a des sels à hydrolyse lente et à hydrolyse rapide. Il signale comme éthers à hydrolyse rapide les dérivés du triphénylcarbinol, et à hydrolyse lente, ceux des éthers halogénés, par exemple, de l'alcool éthylique ; comme sels à hydrolyse lente, les sulfates de chrome où l'acide sulfurique a été considéré comme dissimulé et à hydrolyse rapide, en procédant par extension, les chlorures alcalins.

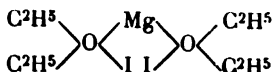
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 88. — Sur la constitution des dérivés organomagnésiens ; par M. E.-E. BLAISE.

Depuis que j'ai montré le rôle fondamental que joue l'éther dans la préparation des dérivés organomagnésiens de M. Grignard, 2 formules de constitution ont été proposées : celle de MM. Baeyer et Villiger (I) et celle de M. Grignard (II) :

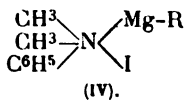
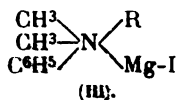


J'ai adopté sans hésitation la première, pour des raisons que j'ai données antérieurement. J'ai montré, en particulier, que l'éthéro-iodure de magnésium répond à la constitution :



Dans ce composé, l'iode est nécessairement fixé sur l'oxygène quadrivalent, et il est pour le moins infiniment logique de penser qu'il en est de même dans l'éthéroiodure de magnésium éthylique, par exemple. M. Tschelinzeff s'est également rallié à la formule de MM. Baeyer et Villiger et il a apporté à son appui un nouvel argument (1), que M. Grignard considère comme très secondaire (2), mais qui me semble, au contraire, avoir une grande valeur. En somme, une seule objection me paraît exister, et elle est relative à l'action des dérivés organomagnésiens sur l'oxyde d'éthylène. Mais, en réalité, la formation d'alcools primaires dans ces conditions n'a lieu que dans des proportions infimes lorsqu'on opère à la température d'ébullition de l'éther, et pour qu'elle fournisse un bon rendement, il est nécessaire de chasser l'éther pour pouvoir élever la température. Il se produit alors une réaction violente, comme l'a montré M. Grignard, et, d'une telle réaction, on ne peut tirer aucun argument probant.

D'autre part, M. Tschelinzeff a fait voir que les amines tertiaires peuvent remplacer l'éther dans la préparation des dérivés organomagnésiens. Aux dérivés prenant ainsi naissance, l'auteur a d'abord donné la formule de constitution (III) que j'ai combattue (3) pour lui substituer une formule (IV) mettant en évidence l'analogie qui doit exister entre les composés correspondant aux éthers oxydes et ceux qui dérivent des bases tertiaires.



Je suis heureux d'apprendre, par le dernier numéro des *Be-richte*, que M. Tschelinzeff a adopté ma manière de voir. Mais j'ai à rectifier à ce sujet une erreur qui s'est glissée dans la note que j'ai publiée antérieurement et qui a été relevée à la fois par M. Grignard et par M. Tschelinzeff. Le texte de cette note porte, en effet, le mot hydrate d'ammonium au lieu du mot *hydrure* d'ammonium.

L'erreur typographique est d'ailleurs assez évidente d'elle-même, puisque c'est précisément en cherchant à préparer ces hydrures d'ammonium, qui eussent été fort intéressants, que j'ai

(1) *C. R.*, t. 144, p. 83.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1, p. 257.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 94.

constaté l'absence de toute réaction entre les sels d'ammonium quaternaires et le magnésium.

En résumé, la formule de MM. Baeyer et Villiger, pour les dérivés éthéromagnésiens, et celle que j'ai donnée pour les composés aminomagnésiens me semblent toujours de beaucoup les meilleures. M. Grignard reproche (1) à M. Tschelinzeff de « sacrifier un peu trop à la magie des figurations très imparfaites que sont nos formules planes », mais je ne puis m'empêcher de remarquer que M. Grignard, de son côté, est conduit à sacrifier à la magie de valences supplémentaires possédant un caractère tout spécial et dont la nécessité ne me semble pas se faire absolument sentir.

Aussi, comme il ne me paraît pas possible d'apporter en pareille matière un argument absolument indiscutable, comme, d'ailleurs, les diverses opinions ont été développées dans les mémoires antérieurs, je ne juge pas qu'il puisse y avoir un réel intérêt à entrer dans une discussion approfondie du mémoire publié récemment par M. Grignard pour soutenir la formule de constitution qu'il a proposée et dont il reste, je crois, le seul partisan.

(Institut chimique de Nancy.)

**N° 89. — Hydrogénation directe des isocyanures forméniques ;
par MM. Paul SABATIER et A. MAILHE.**

On sait que la méthode générale d'hydrogénation directe au contact du nickel divisé s'applique facilement aux nitriles forméniques RCN qui fournissent régulièrement les amines primaires RCH_2NH_2 , et aussi par suite d'actions simultanées exercées par le métal, les amines secondaires $(\text{RCH}_2)_2\text{NH}$ et les amines tertiaires $(\text{RCH}_2)_3\text{N}$ (2).

M. Armand Gautier, dans un travail magistral publié en 1869 (3), a fait connaître une série de combinaisons isomères des nitriles, les isocyanures ou carbylamines auxquels il a attribué la constitution admise aujourd'hui : $\text{RN} \cdot \text{C}$. L'une des propriétés fondamentales des carbylamines est que, rapidement en présence des acides, lentement en présence des alcalis, l'eau les hydrate et les change en formiates de l'amine RNH_2 . Cette aptitude à l'hydratation rend fort difficile l'application aux isocyanures des méthodes anciennes d'hydrogénation par voie humide. La réaction tentée

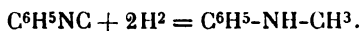
(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 4, p. 257.

(2) Paul SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, t. 140, 20 février 1905.

(3) A. GAUTIER, *Ann. Chim. Phys.* (4), t. 17, p. 203, 1869.

par M. Gautier sur la méthylcarbylamine ne put fournir que des résultats très incertains.

Nef a cependant réalisé cette réduction pour la phénylcarbylamine, en se servant comme agent réducteur du sodium en solution dans l'alcool amylique. Conformément aux prévisions indiquées par la constitution admise, il a obtenu de la méthylaniline (1) :



Nous avons pensé que la méthode d'hydrogénation directe sur le nickel divisé s'appliquerait aux carbylamines aliphatiques de la même manière qu'aux nitriles. Sur la colonne de nickel réduit, maintenue entre 160-180°, on dirige, entraînées par un excès d'hydrogène, les vapeurs de la carbylamine. Les gaz au sortir du tube à métal traversent d'abord un récipient fortement refroidi où se condense la majeure partie des produits qui sont formés dans la réaction, puis un barboteur contenant une petite quantité d'eau, et sont ensuite recueillis. On a constaté qu'ils étaient constitués par de l'hydrogène pur sans aucune trace de méthane ou autres hydrocarbures. Si on règle convenablement, à l'aide du dispositif habituel, le débit de la carbylamine, celle-ci est totalement transformée.

Méthyl-carbylamine. $\text{CH}^3\text{N:C.}$ — Cet isocyanure, dont les vapeurs très irritantes et toxiques rendent le maniement très pénible, bout à 59°,5. Son hydrogénation conduite vers 160° marche régulièrement. Le liquide condensé, très mobile, d'odeur très ammoniacale, passe à la distillation de 7 à 25°. Il est constitué en majeure partie par de la diméthylamine, bouillant à 7°, qui est le produit normal de l'hydrogénation, associée à une faible proportion (1/10 environ) d'éthylamine bouillant à 19° et de diéthylamine bouillant à 55°. La diméthylamine donne avec le sulfate cuivrique un précipité bleu insoluble dans un excès, et avec l'acétate de plomb un précipité blanc également insoluble dans un excès. Ces caractères la différencient nettement de la méthylamine et de l'éthylamine. On peut rendre compte aisément de la formation des deux amines trouvées dans les produits de la distillation (éthylamine et diéthylamine), en admettant que la méthylcarbylamine a subi sur le métal une transformation isomérique en nitrile $\text{CH}^3.\text{CN.}$ lequel par hydrogénation consécutive donne, comme on le sait, de l'éthylamine et aussi de la diéthylamine avec départ corrélatif d'ammo-

(1) *Annalen der. Chem. und Pharm.*, t. 270, p. 277, 1892.

niaque dont une certaine dose peut être reconnue dans la solution aqueuse contenue dans le barboteur, soit par le précipité orangé qu'elle fournit avec le réactif de Nessler, soit en transformant cette solution aqueuse en chlorhydrate, évaporant et traitant par l'alcool absolu qui ne dissout pas le chlorure d'ammonium.

Une portion de la carbylamine subit dans le tube à nickel une condensation moléculaire avec dépôt de matières brunes goudroneuses qui, au bout de quelque temps, aèrent la surface du métal divisé et diminuent peu à peu son activité hydrogénante. A ce moment, une certaine dose de carbylamine pourra échapper à la réaction et se condenser avec les amines.

Ethylcarbylamine. $C^2H^5.N.C.$ — La réaction se produit exactement dans des conditions semblables avec l'éthylcarbylamine bouillant à 78° . L'hydrogénation poursuivie à $160-170^\circ$ fournit un mélange d'amines qui passe à la distillation depuis 35° jusqu'au-dessus de 100° . Il est composé en majeure partie de *méthyléthylamine* $C^2H^5.NH.CH^3$ bouillant vers 35° , qui est le produit normal de l'hydrogénation. Elle est accompagnée d'une petite dose de propylamine $C^3H^7.NH^2$ bouillant à 49° et de dipropylamine $(C^3H^7)^2NH$ bouillant à 110° . Comme dans le cas précédent, la présence de ces deux amines s'explique facilement par l'isomérisation d'une partie de l'isocyanure en propanenitrile qui subit aussitôt l'hydrogénation en présence du nickel.

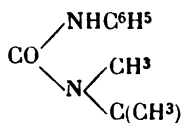
Ici encore, une fraction de l'éthylcarbylamine se polymérise en produits goudronneux qui diminuent peu à peu l'activité du nickel.

Le *cuivre divisé* peut être substitué au nickel comme agent hydrogénant. A la température de 180° , il a transformé l'éthylcarbylamine en méthyléthylamine; mais l'activité hydrogénante est bien moins grande que pour le nickel. La réaction étant très lente, on n'aura jamais une transformation totale de la carbylamine à moins de n'opérer que sur une faible quantité de ce corps.

Bis-métho-éthylcarbylamine. $(CH^3)^3C.N.C.$ — L'isocyanure issu de l'iodure de triméthylcarbinol est une huile qui bout à 91° . Son hydrogénation poursuivie par le nickel divisé vers $170-180^\circ$ donne lieu à une réaction analogue à celles qui viennent d'être décrites. Le liquide condensé à la sortie du tube à métal est un mélange d'amines distillant de 55 à 85° et qu'on arrive à séparer en *méthylbis-métho-éthylamine* $(CH^3)^3C.NH.CH^3$ bouillant à $54-56^\circ$, et une quantité moindre de bis-métho₃₃propylamine qui bout à 83° , accompagnée d'une faible dose d'amine à point d'ébullition élevé

qui est sans doute l'amine secondaire correspondante. La bis-métho₂₂propylamine a déjà été décrite.

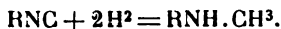
Le produit normal de la réaction, la méthyl-bis-méthoéthylamine n'avait jusqu'à présent jamais été signalée. C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur végétale pénétrante non désagréable, qui bout à 54-56°. Elle fournit avec l'anhydride carbonique humide un *carbonate* solide blanc, stable qui jaunit un peu à la longue. Elle donne un *chlorhydrate* blanc, déliquescent (Cl, trouvé 28,5, calculé 28,5). L'*oxalate*, peu soluble, fond en se détruisant vers 166°. Mise au contact de l'isocyanate de phényle, cette amine fournit la méthyl-bis-métho-éthylphénylurée :



en aiguilles et lames rhombiques brillantes, peu inclinées, qui fondent à 118°.

Une portion de la carbylamine subit dans le tube à hydrogénation une polymérisation en produits bruns goudronneux affaiblissant peu à peu l'activité du métal.

Les résultats qui précèdent montrent que, lorsqu'on soumet les divers isocyanures aliphatiques à l'hydrogénation directe en présence du nickel divisé chauffé au dessous de 180°, une portion se polymérise dans le tube; une autre portion s'isomérise en nitrile RCN et donne les amines $\text{RCH}^3.\text{NH}^3$ et $(\text{RCH}^3)_3\text{NH}$ avec de l'ammoniaque libre. La plus grande partie fournit la réaction normale qui confirme la constitution assignée aux carbylamines par M. A. Gautier :



Si la réaction est conduite à température plus élevée, par exemple, entre 220-250°, la molécule d'amine secondaire se disloque au contact du métal. L'hydrogène qui sort entraîne des hydrocarbures et une forte proportion d'ammoniaque. Cet effet est d'autant plus important que la carbylamine est plus complexe.

N° 90. — Hydrogénation directe des carbimides substituées; par MM. Paul SABATIER et A. MAILHE.

L'hydrogénation directe des isocyanures ou carbylamines qui, d'après le précédent mémoire, conduit à la formation d'amines secondaires du type $\text{RNH}.\text{CH}^3$, nous avait permis de penser que

des corps de constitution analogue, les carbimides substituées ou éthers isocyaniques subiraient une transformation semblable par l'action de l'hydrogène en présence du nickel divisé.

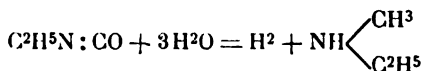
On sait que les anciennes méthodes d'hydrogénation par voie humide ne peuvent pas être appliquées aux éthers isocyaniques RNCO , parce que l'eau les détruit de suite en donnant des urées disubstituées $(\text{RNH})_2\text{CO}$, avec séparation d'anhydride carbonique. Il était intéressant de voir si la méthode d'hydrogénation par le nickel pourrait effectuer leur transformation. Nos expériences ont porté sur deux carbimides substitués : l'un appartenant à la série grasse, l'isocyanate d'éthyle, l'autre à la série aromatique, l'isocyanate de phényle.

1° Isocyanate d'éthyle. — Nous sommes partis d'un produit pur, récemment préparé, passant bien à la distillation à 60° .

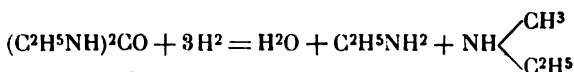
Les vapeurs de ce corps étant entraînées par un excès d'hydrogène sur la colonne de nickel maintenue à $180\text{--}190^\circ$, on observe de suite un ralentissement très marqué de la vitesse du courant gazeux, ce qui indique une hydrogénation intense. Le gaz qui sort de l'appareil est de l'hydrogène entraînant un peu de gaz ammoniac et d'anhydride carbonique, mais ne contenant pas de méthane, ni d'oxyde de carbone. Le liquide qu'il a abandonné dans un récipient refroidi est une dissolution aqueuse très concentrée d'amines forméniques qui, par distillation sur un excès de potasse solide et fractionnement consécutif, fournit :

- 1° Un peu d'éthylamine, bouillant vers 18° ;
- 2° Une dose importante de méthyléthylamine, bouillant à 35° ;
- 3° Une certaine proportion de diéthylamine, bouillant vers 60° ;
- 4° Un peu de triéthylamine, passant vers 90° .

La réaction principale est donc une réaction normale d'hydrogénation, donnant lieu à la méthyléthylamine :



Quant à l'ammoniaque et aux autres amines qui ont été recueillies, leur production est facile à expliquer. L'eau formée par la réaction précédente agit de suite sur une portion de l'isocyanate d'éthyle en dégageant de l'anhydride carbonique et donnant de la diéthylurée $(\text{C}^2\text{H}^5\text{NH})_2\text{CO}$, qui est aussitôt hydrogénée sur le nickel selon la formule .

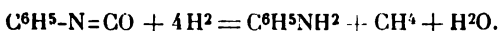


L'éthylamine ainsi engendrée subit, au contact du métal, les réactions secondaires que nous avons rencontrées antérieurement, soit dans l'hydrogénation des nitriles (1), soit dans la réduction des oximes (2), et qui donnent de l'ammoniaque en même temps que l'amine secondaire et même l'amine tertiaire.

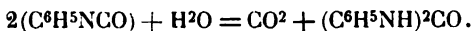
2° *Isocyanate de phényle*. — Les vapeurs de phénylcarbimide (bouillant à 166°) sont entraînées par un excès d'hydrogène sur le nickel réduit maintenu vers 190°. Le ralentissement du courant gazeux est manifeste et indique une hydrogénation assez intense. Le gaz, recueilli après avoir traversé un tube en U refroidi où se condensent les liquides, est constitué par de l'hydrogène contenant une certaine proportion de méthane et d'anhydride carbonique.

Toute la partie supérieure du tube à nickel se recouvre de cristaux blancs qui, recristallisés dans l'alcool, se présentent en aiguilles fondant à 237°. C'est de la *diphénylurée*. Le liquide condensé ne surpasse guère en volume le tiers de l'isocyanate employé. C'est un mélange, non alcalin au tournesol, que l'on sépare très facilement en une petite quantité d'eau et en aniline pure, bouillant exactement à 182°, et facilement caractérisée par ses diverses réactions colorées.

On a eu au contact du nickel la réaction suivante :



Mais la majeure partie de l'eau produite dans ces conditions réagit aussitôt sur une nouvelle quantité de phénylcarbimide pour donner la diphénylurée :



La diphénylurée, se séparant à l'état solide sur la partie supérieure du tube, se soustrait de la sorte à toute transformation. La production d'aniline porte sur un peu plus du tiers de l'isocyanate de phényle, parce qu'une petite quantité d'eau, entraînée par les gaz, échappe à la réaction.

On voit que contrairement à ce qui a lieu pour l'éthylcarbimide, l'hydrogénation n'a pas lieu normalement pour l'isocyanate de phényle; il y a séparation du carbonyle qui, par hydrogénation régulière sur le nickel divisé, se change en méthane. Cette ten-

(1) Paul SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, t. 140, 20 février 1905.

(2) A. MAILHE, *C. R.*, t. 140, p. 1691 et t. 141, 1905, p. 113.

dance à l'aniline avait déjà été constatée pour la phénylcarbimide par Gumpert (1), en dirigeant ses vapeurs sur de la poudre de zinc chauffée.

**N° 91. — Sur l'acide 3-nitro-4-diméthylamino-1-benzoïque ;
par M. Frédéric REVERDIN.**

Dans un précédent mémoire, publié en collaboration avec Delétra (2), sur l'éther méthylique de l'acide amino-4-diméthylamino-benzoïque, nous avons communiqué que, cherchant à préparer un dérivé aminé de l'acide-p.-diméthylaminobenzoïque, nous avons préféré nitrer, pour le réduire ensuite, l'éther méthylique de cet acide plutôt que l'acide lui-même dont la nitration nous avait paru présenter des difficultés.

A la suite de cette publication, M. le docteur Steiner, directeur à la fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz, à Bâle, a eu l'obligeance de me signaler qu'il avait réussi, il y a plusieurs années déjà, à nitrer directement l'acide diméthylaminobenzoïque et qu'il avait obtenu, avec un rendement de 60 0/0 environ de la théorie, un acide mononitré ; il a mis à ma disposition le produit obtenu dont l'étude m'intéressait d'autant plus qu'elle me faisait entrevoir la possibilité de déterminer la constitution des composés décrits dans le mémoire cité.

J'ai aussi constaté depuis que Noelling et Demant (3) avaient déjà préparé un acide mononitrodiméthylaminobenzoïque par nitration directe de l'acide p.-diméthylaminobenzoïque et qu'ils en avaient déterminé la constitution comme étant celle d'un acide 3-nitro-4-diméthylamino-1-benzoïque.

Enfin, tout récemment, Baudisch a décrit, dans un mémoire relatif à l'action de l'acide nitreux sur les acides p.-diméthyl- et p.-diéthylaminobenzoïques (4), un acide nitré auquel il donne la même constitution ; il se base sur le fait que cet acide se forme également par nitrosation du sulfate de l'oxyde de l'acide p.-diméthylaminobenzoïque et que dans ce cas on peut admettre, par analogie avec d'autres réactions du même genre, que le groupe nitro entre en position ortho relativement au groupe diméthylamino, lorsque la position para est déjà occupée.

(1) GUMPERT, *Journ. f. prakt. Ch.*, 2^e série, t. 31, p. 121.

(2) *Arch. Sc. phys. et nat.*, t. 21, p. 617; 1906; *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 310; 1906; *D. ch. G.*, t. 39, p. 971; 1906.

(3) *D. ch. G.*, t. 37, p. 1028; 1904.

(4) *D. ch. G.*, t. 39, p. 4293; 1906.

Les recherches que j'ai faites sur ce même sujet confirment la constitution déjà indiquée pour l'acide mononitré en question et m'ont permis de faire quelques nouvelles observations.

L'acide *nitrodiméthylaminobenzoïque* a été préparé par M. Steiner, soit au moyen de l'acide nitrique dilué seul, soit au moyen d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique.

Dans le premier cas, il dissout 100 gr. d'acide p.-diméthylaminobenzoïque dans 300 gr. d'acide nitrique à 30 0/0 ; il se forme d'abord un nitrate, puis la nitration commence vers 30° et se manifeste par la coloration jaune que prend le liquide ; il faut alors refroidir pour éviter une réaction violente. Le dérivé nitré se dépose sous la forme d'un précipité jaune ; après avoir abandonné le produit en réaction pendant 2 heures à 30°, on filtre et on lave ; on remarque pendant la réaction un dégagement d'acide carbonique. L'acide brut est purifié en le dissolvant dans le carbonate de soude et précipitant par un acide dilué.

M. Steiner a constaté que le résidu insoluble dans le carbonate de soude renfermait de la dinitrodiméthylaniline $C^6H^3.N(CH^3)_2.NO^2$ 1.2.4. F. 87°.

Le rendement en acide nitré a été, dans ce cas, de 70 gr., soit 58 0/0 de la théorie.

Dans le second cas, M. Steiner dissout 200 gr. d'acide diméthylaminobenzoïque dans 1000 gr. d'acide sulfurique à 66° B^é, puis il ajoute peu à peu à cette dissolution, en maintenant la température à 5-10°, un mélange renfermant 128 gr. d'acide nitrique à 60 0/0 et 400 gr. d'acide sulfurique ; à 20°, il y a déjà dégagement d'acide carbonique. On laisse pendant 24 heures à la température de 5-10°, puis on coule sur la glace, on neutralise par le carbonate de soude, on filtre, lave et purifie, comme dans le cas précédent.

Le rendement a été de 180 gr., soit 63 0/0 de la théorie.

M. Steiner attribue à l'acide nitrodiméthylaminobenzoïque ainsi obtenu, la constitution d'un *acide 3-nitro-4-diméthylamino-1-benzoïque* en se basant sur le fait qu'il se forme dans la nitration en même temps que cet acide de la dinitrodiméthylaniline 1.2.4 et qu'il y a dégagement d'acide carbonique.

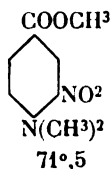
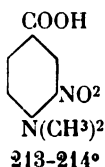
Il m'a paru intéressant, après la communication de M. Steiner, d'examiner si l'éther méthylique de son acide correspondait à celui que Delétra et moi avons décrit précédemment.

L'acide nitrodiméthylaminobenzoïque, que M. Steiner a bien voulu me fournir, cristallise dans l'acide acétique en paillettes jaunes qui fondent déjà au-dessous de 200° en se décomposant,

mais qui, après avoir été complètement purifiées par cristallisations dans l'alcool et l'acide acétique étendus, ainsi que dans le chloroforme et le toluène, fondent à 213-214° à mon thermomètre étalon; d'après le point de fusion des mélanges, cet acide est identique soit à celui qui a été décrit par Noelling et Demant, soit à celui qui a été décrit par Baudisch. (N. et D. 214-215°; B. 222-223°).

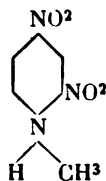
Enfin, son *éther méthylique*, préparé en le chauffant au bain-marie avec de l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique, cristallise en jolies paillettes jaune citron, F. 71°,5; il est complètement identique à celui qui a été décrit précédemment.

Le dérivé nitré de M. Steiner et l'éther méthylique en question correspondent donc aux formules suivantes :



Je me réserve de revenir, dans un prochain mémoire, sur les autres dérivés (aminé, hydroxylé) que nous avons cru, Delétré et moi, être des éthers méthyliques et qui, en réalité, ne sont que les acides correspondants.

J'ai, en outre, préparé l'acide mononitré par les deux méthodes indiquées par M. Steiner et j'ai également constaté dans les deux méthodes la formation de la dinitrodiméthylaniline. Dans un essai fait avec une plus grande quantité d'acide nitrique que celle qui était indiquée et dans lequel la température s'est élevée jusqu'à 60-70°, il s'est formé en outre une substance fusible à 176-177° que j'ai pu identifier par le point de fusion du mélange avec la *dinitromonométhylaniline*



décrite par Leymann (1) avec le F. 178°.

Analyse. — 0^{gr},1374 subst. ont donné : N, 25^{cc},2 (0°, 705 mm.);

(1) *D. ch. G.*, t. 15, p. 1234; 1882.

0^{gr},1106 subst. ont donné : N, 19^{cc},8 (5°, 733 mm.), soit — trouvé : N 0/0, 21.22, 21.12 — calculé pour C⁷H⁷O⁴N³ : N 0/0, 21.32.

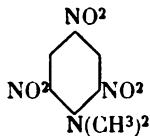
Dans la nitration au moyen des acides sulfurique et nitrique, j'ai retiré du résidu insoluble dans le carbonate de soude, outre la dinitrodiméthylaniline, un produit moins soluble dans l'alcool, qui cristallise en aiguilles jaune citron et qui n'est autre que de la *p.-mononitrodiméthylaniline*, F. 161-162°.

Analyse. — 0^{gr},0621 subst. ont donné : N, 9^{cc},3 (11°, 712 mm.), soit — trouvé : N 0/0, 16.80 — calculé pour C⁸H¹⁰O³N² : N 0/0, 16.86.

Lorsqu'on cherche à nitrer davantage l'acide nitrodiméthylaminobenzoïque soit par l'acide nitrique en présence d'acide acétique, soit par l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique, il se forme des dérivés nitrés de la mono- et de la diméthylaniline en même temps que des acides nitrocarboxyliques que je me propose d'examiner encore.

En dissolvant à chaud 5^{gr},5 d'acide mononitrodiméthylaminobenzoïque dans 50 cc. d'acide acétique cristallisable, on a obtenu par le refroidissement une émulsion à laquelle on a ajouté, à froid, 9 cc. d'acide nitrique de D=1.52; la température du mélange est montée à 40°, tandis que le produit de la réaction est entré en dissolution complète; on l'a abandonné jusqu'au lendemain, puis on l'a coulé dans l'eau froide. Il s'est déposé une huile épaisse qui a été reprise par le carbonate de soude à chaud; une partie insoluble dans le carbonate a fourni, par cristallisation dans l'alcool, puis dans l'acide acétique, un produit de F. 176°, qui a été identifié avec la *dinitromonométhylaniline* de Leymann dont il a déjà été question plus haut.

On a retiré, en outre, des eaux-mères de cristallisation du composé ci-dessus un produit qui, après avoir été recristallisé dans le benzène, est en feuillets jaunes, F. 138°, et qui a été identifié avec la *2.4.6-trinitrodiméthylaniline* :



La partie soluble dans le carbonate de soude a été précipitée par l'acide chlorhydrique, puis le produit obtenu, qui constitue approximativement les 50 0/0 de la totalité, a été cristallisé dans l'alcool très étendu d'eau, puis dans le toluène. On en a retiré une

petite quantité d'une substance insoluble dans le toluène bouillant, fusible à 179°, mais qui n'a pu être identifiée, puis une substance ~~soluble dans le toluène~~ bouillant, qui s'en est déposée par le refroidissement et qui fondait à 164°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1626; N, 28^{mm},2 (6°, 716 mm.). — Subst., 0^{gr},1199; CO₂, 0^{gr},1618; H₂O, 0^{gr},0268. — Trouvé : N 0/0, 19.89; C, 36.80; H, 2.98.

Il ne m'est resté, après les différentes purifications et l'analyse, qu'une trop petite quantité de ce produit pour pouvoir l'examiner de plus près et j'y reviendrai sans doute plus tard.

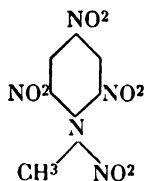
Dans un autre essai fait apparemment dans les mêmes conditions, il s'est formé encore une petite quantité d'un produit cristallisant dans l'alcool en petits cristaux jaunes, qui n'étaient pas encore fondus à 240° et qui, d'après un dosage d'azote, correspondraient à un *acide mononitromonométhylaminobenzoïque*.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1094; N, 14 cc. (6°, 716 mm.). — Calculé pour C⁸H⁸O⁴N² : N 0/0, 14.30 — trouvé : N 0/0, 14.68.

Noelting et Demant ont décrit un *acide nitromonométhylaminobenzoïque*, F. 288°, auquel ce produit est probablement identique.

En dissolvant à froid 5^{gr},5 de l'acide nitrodiméthylaminobenzoïque dans 25 cc. d'acide sulfurique concentré, puis ajoutant à une température de +5 à +10°, 10 cc. d'acide nitrique de D=1.52, chauffant un instant jusqu'à 45°, refroidissant et abandonnant jusqu'au lendemain, on a obtenu, après avoir coulé dans l'eau froide, un produit dont une partie est également insoluble dans le carbonate de soude, à chaud. Ce résidu, qui constitue à peu près les 50 0/0 du produit total, après avoir été cristallisé dans l'alcool, est en beaux cristaux jaunes; il fond à 129°, il est coloré en rouge par la lessive de soude étendue et dégage, lorsqu'on le chauffe avec la soude, une forte odeur de méthylamine.

Ces caractères correspondaient à ceux qui ont été indiqués par P. van Romburgh (1) pour une *trinitromonométhylnitraniline* de formule :



(1) *Rec. tr. ch. P.-B.* (2) 1883, p. 108, et (8) 1889, p. 215.

Voir aussi Mertens, *D. ch. G.*, t. 10, p. 995; 1877.

J'ai pu, en effet, identifier le composé obtenu avec le produit en question, par le point de fusion du mélange, grâce à l'obligeance de M. le professeur P. van Romburgh, qui a bien voulu me remettre un échantillon de son dérivé.

Le F. indiqué par cet auteur était 127°, tandis que j'ai trouvé 129° à mon thermomètre étalon.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1356; N, 27^{cc},9 (4°, 725 mm.). — Calculé pour C⁷H⁵O⁸N⁵ : N 0/0, 24.39 — trouvé : N 0/0, 24.31.

La partie soluble dans le carbonate de soude, après avoir été précipitée par l'acide chlorhydrique, a été cristallisée à plusieurs reprises dans l'acide acétique étendu et dans l'alcool. On en a retiré de l'acide mononitrodiméthylaminobenzoïque non transformé, puis un produit plus soluble dans l'alcool, F. 192°; ce dernier, après avoir été purifié par l'intermédiaire de son sel de baryum, qui fut décomposé par l'acide chlorhydrique, puis recristallisé, se présente sous la forme de jolies paillettes jaunes, F. 193°. Il donne des sels de baryum et de sodium et, traité à chaud par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique, un éther méthylique cristallisant en paillettes jaunes, F. 122-123°.

Un dosage d'azote a été fait avec le produit fusible à 192°, qui s'est trouvé n'être pas encore complètement pur, tandis que les dosages de carbone et d'hydrogène ont été faits avec le composé F. 193°, purifié par l'intermédiaire du sel de baryum.

Quoique le dosage d'azote laisse à désirer, il est cependant probable que le dérivé en question, que je me réserve d'étudier de plus près, est un acide trinitrodiméthylaminobenzoïque.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1195; F. 192°; N, 18^{cc},5 (5°, 716 mm.). — Subst., 0^{gr},1171; F. 193°; CO², 0^{gr},1524; H²O, (0^{gr},0270. — Calculé pour C⁹H⁵O⁸N⁴ : C 0/0, 36; H, 2.66; N, 18.66 — trouvé : C 0/0, 35.44; H, 2.56; N, 17.84.

Je me réserve de revenir plus tard sur ceux des produits, obtenus à l'occasion de ces recherches, dont l'étude est incomplète, et d'examiner comment se comporte à la nitration l'éther méthylique de l'acide nitrodiméthylaminobenzoïque que j'ai préparé précédemment avec Deletra.

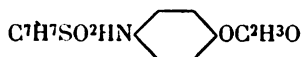
(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.)

N° 92. — Nitration de quelques dérivés du p.-aminophénol
(Suite); par **M. Frédéric REVERDIN** (avec la collaboration de
M. Fritz Dinner) (4).

Pour faire suite aux recherches publiées précédemment (2) sur le même sujet, nous avons étudié la nitration, dans différentes conditions, des dérivés du p.-aminophénol renfermant à l'hydroxyle les groupes acétyle ou benzoyle et à l' amino le groupe sulfonetoluène et vice versa.

Nous avons préparé de la manière suivante les dérivés en question, dont un seul avait, à notre connaissance, été déjà décrit.

Le 1-O.-acétyl-4-N-toluènesulfone-aminophénol



a été préparé en acétylant à la température du bain-marie le N.-toluènesulfone-aminophénol d'Ullmann et Tröger (3) au moyen de l'anhydride acétique. Purifié par cristallisations répétées dans l'acide acétique et dans l'alcool étendu en présence de noir animal, il se présente sous la forme de feuillets à toucher gras, légèrement rosés, F. 138-139°.

Analyse. — Subst. 0^{gr},185; N, 7^{cc},95 (12°, 736 mm.) — calculé pour C¹⁵H¹⁵O⁴SN : N, 4.59 — trouvé : N, 4.88.

Ce composé n'est pas soluble à froid dans le carbonate de soude, mais il s'y dissout à chaud en se saponifiant; il est soluble déjà à froid dans la lessive de soude étendue, qui le saponifie immédiatement; il est aussi saponifié au bain-marie par l'acide sulfurique concentré; il est très soluble à froid dans l'acide acé-

(1) Dans un mémoire publié précédemment nous avons décrit le o.-Benzoyl-N-acétylaminophénol avec le F. 171°; nous avons eu depuis connaissance des recherches de Bishop Tingle et Williams, parues en Amérique (*American Chemical Journal* t. 37, p. 52; 1907) peu après notre première publication (*Arch. des Sc. Phys. et Nat. Genève*, t. 22, p. 449; 1906) et dans lesquelles ces auteurs indiquent pour ce même produit, qu'ils avaient indépendamment préparé, le F. 166°,5. L'examen des deux substances dont nous nous sommes envoyés réciproquement des échantillons nous a permis, à ces savants et à nous-mêmes, de constater leur complète identité.

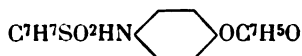
La différence dans les F. indiqués provient donc sans doute des thermomètres ou de la manière de faire la lecture.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 1239, 1904; t. 33, p. 561, 1905; t. 35, p. 306-1099 et 1255, 1906.

(3) *Journ. f. prakt. Ch.* (2). t. 54, p. 438.

tique cristallisable ainsi que dans l'alcool; l'eau le précipite de ces solutions.

Nous avons obtenu le *1-O.-benzoyl-4-N.-toluène-sulfone-aminophénol*

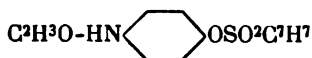


en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le N.-toluène sulfone-aminophénol dissous dans un léger excès de lessive de soude étendue. Le précipité qui se forme après avoir été abandonné quelque temps, a été purifié par cristallisations répétées dans l'alcool étendu, puis on l'a fait bouillir avec de l'acide acétique cristallisable en présence de noir animal, la solution additionnée d'eau a été bouillie et a laissé déposer le produit cherché sous la forme d'aiguilles, F. 170°.

Analyse. — Subst. 0^{gr},208; N, 7^{cc},1 (12°, 737 mm.) — calculé pour C²⁰H¹⁷O⁴SN : N, 3.82; — trouvé : N, 3.92.

Ce composé est soluble dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, le benzène à chaud, moins soluble à froid, difficilement soluble dans la ligroïne. Il est soluble à chaud dans la lessive de soude en se saponifiant en N-toluènesulfone-aminophénol, mais il n'est pas soluble dans la solution de carbonate de soude et l'acide sulfurique concentré ne le saponifie pas à froid.

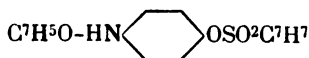
Le *1-O.-toluène-p.-sulfone-4-acétylaminophénol*



a déjà été préparé par Bamberger et Rising (1) en acétylant le *1-O.-toluène-p.-sulfone-4-aminophénol*. Nous l'avons obtenu nous-mêmes en faisant réagir inversement le p.-sulfochlorure de toluène sur le N.-acétyl-4-aminophénol en présence de carbonate de soude et en chauffant quelque temps au bain-marie.

Le composé formé est identique à celui qui a été décrit par Bamberger et Rising; il est en aiguilles, F. 146°, il est insoluble dans la solution de carbonate de soude et dans la lessive de soude étendue; il n'est pas saponifié à froid par l'acide sulfurique concentré.

Enfin, nous avons encore préparé le *1-O.-toluène-sulfone-4-N.-benzoylaminophénol*



(1) *D. ch. G.*, t. 34, p. 237, 1901.

en faisant réagir à la température du bain-marie le p.-sulfochlorure de toluène sur le benzoyl-p.-aminophénol en présence de lessive de soude étendue en très léger excès.

Le produit de la réaction se présente sous la forme d'un précipité blanc qu'on filtre et qu'on lave à l'eau; on le traite ensuite, pour le purifier, avec de l'alcool dans lequel il est très difficilement soluble, on filtre à froid et on fait cristalliser la partie insoluble dans l'alcool, dans une petite quantité d'acide acétique cristallisable.

Le produit purifié est en aiguilles blanches, F. 218°.

Analyse. — Subst. 0^{gr}, 230; N, 8^{cc}, 1 (13°, 721 mm.) — calculé pour C²⁰H¹⁷O⁴SN : N, 3.82 — trouvé : N, 3.94.

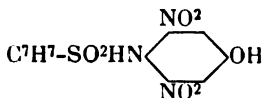
Ce composé est assez difficilement soluble dans l'alcool bouillant, il est facilement soluble à chaud dans l'acide acétique cristallisable et un peu moins à froid, il est difficilement soluble dans la ligroïne ainsi que dans le benzène. Il est insoluble dans le carbonate de soude et dans la lessive de soude étendue à froid; l'acide sulfurique concentré ne le saponifie pas à froid.

Les quatre composés ci-dessus ont été soumis comparativement à la nitration dans diverses conditions que nous allons relater.

Nitration du 1-O.-acétyl-4-N.-toluènesulfone-aminophénol,
F. 138-139°.

On a nitré ce produit en introduisant, peu à peu, 5 gr. dans 25 cc. d'acide nitrique de D = 1,52, en maintenant constamment la température au-dessous de 0° jusqu'à -10°. Lorsque tout le produit a été ajouté, on a laissé monter la température jusqu'à 0°, puis on a coulé dans l'eau glacée. On peut, sans inconvénient, laisser monter la température, avant de couler, quelques degrés au-dessus de 0°, mais on a remarqué qu'en tout cas, à partir de +15°, il y a dégagement de gaz et commencement de décomposition. Le précipité après avoir été filtré et lavé, a été cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool, jusqu'à point de fusion constant.

Le produit obtenu est soluble à froid dans la lessive de soude et se dissout aussi complètement, au bout de quelques instants, dans la solution froide de carbonate de soude; il est donc saponifié à l'hydroxyle et correspond, comme on le verra d'après nos observations, au dinitro-toluènesulfone-aminophénol de la formule :



Ce composé, après avoir été purifié, cristallise dans l'alcool ne ~~aiguilles~~, F. 157-158°.

Analyse. — Subst. 0^{gr},1908; 20^{cc},3 N (16°, 741 mm.) — calculé pour C¹³H¹¹O⁷N³S : N, 11.83 — trouvé : N, 12.02.

Le dérivé ci-dessus est facilement soluble dans l'alcool à chaud, moins soluble à froid, il est soluble dans l'acide acétique, pas très soluble dans le benzène, difficilement soluble dans la ligroïne.

Chauffé au bain-marie pendant une heure, avec de l'acide sulfurique concentré, il fournit le *dinitro-aminophénol*, F. 231°, déjà connu et dont la constitution correspond à



D'après nos expériences antérieures, il est très vraisemblable, étant donné la position des groupes nitro dans ce composé, que la saponification a été postérieure à la nitration; s'il n'en avait pas été ainsi, les groupes nitro seraient entrés en positions 2.6. En soumettant du reste à la nitration, dans les mêmes conditions, le N.-4-toluènesulfone-aminophénol, le produit de la réaction se décompose si facilement que l'on ne pourrait admettre que la nitration a été postérieure à la saponification.

Nous avons essayé, mais sans succès, de nitrer l'O.-acétyl-N.-4-toluènesulfone-aminophénol au moyen du mélange d'acide sulfurique utilisé dans nos précédents essais et composé de 45 0/0 d'acide nitrique de D=1,4 et de 55 0/0 d'acide sulfurique conc. Même en dissolvant 2 gr. du produit dans 20 cc. d'acide sulfurique à froid et introduisant, peu à peu, dans cette solution 2^{cc},5 du mélange en maintenant la température à -10°, il y a dégagement de gaz dès que l'acide a été tout introduit, et décomposition lorsqu'on coule le produit de la réaction dans l'eau glacée.

Après avoir fait plusieurs essais en modifiant soit la température, soit les quantités d'acide sulfurique, le produit se décomposant toujours, nous avons renoncé à examiner de plus près cette méthode.

En faisant réagir sur l'O.-acétyl-N.-4-toluènesulfone-aminophénol dissous dans l'anhydride acétique le mélange d'acides sulfurique et nitrique ci-dessus (pour 3^{gr},2 de produit, 16 cc. d'anhydride acétique, 4 cc. du mélange sulfurique et nitrique) à une température inférieure à 0°, nous avons obtenu un produit insoluble dans la solution de carbonate de soude à froid; nous avons retiré du produit de la réaction une substance non nitrée cristallisant dans l'alcool en aiguilles blanches, F. 145-146°, renfermant

4,81 0/0 d'azote et sur la nature de laquelle nous ne sommes pas encore fixés.

La substance renfermée dans les eaux-mères de la cristallisation soumise à la saponification au moyen de l'acide sulfurique nous a donné du *dinitro-aminophénol* ($\text{OH}.\text{NO}^2.\text{NO}^2.\text{NH}^2.1.3.5.4.$) accompagné d'une petite quantité de *mononitro-aminophénol* ($\text{OH}.\text{NO}^2.\text{NH}^2.1.3.4.$).

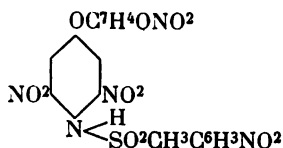
En substituant, dans cette opération, l'acide nitrique de $D = 1,52$ à l'acide de $D = 1,4$ et en employant un excès du mélange (6 cc.), nous n'avons pu retirer du produit de la réaction aucune substance cristallisée, mais le produit également insoluble dans la solution de carbonate de soude à froid, directement saponifié, nous a fourni un mélange renfermant principalement du *dinitro-aminophénol* en même temps qu'une petite quantité de *mononitro-aminophénol*.

Nitration du 1-O.-benzoyl-4-N.-toluènesulfone-aminophénol.

F. 170°.

En nitrant le produit ci-dessus par l'acide nitrique seul, dans les mêmes conditions que le dérivé acétylé correspondant, on obtient un composé qui n'est pas saponifié à l'hydroxyle; il est insoluble à froid dans la solution de carbonate de soude et dans la lessive de soude étendue, mais il s'y dissout à chaud avec une coloration rouge; il est peu soluble dans le benzène, soluble dans l'acétone et dans le toluène bouillant ainsi que dans l'acide acétique bouillant d'où il se dépose par le refroidissement, il cristallise de l'alcool étendu en aiguilles brillantes, légèrement jaunâtres, qui se transforment lorsqu'on les sèche au bain-marie, en une poudre jaunâtre, *F. 189-190°.*

Ce produit donnant à la saponification au moyen de l'acide sulfurique du dinitroaminophénol ($\text{OH}.\text{NO}^2.\text{NO}^2.\text{NH}^2.1.3.5.4.$) et correspondant d'autre part, d'après le résultat de l'analyse, à un dérivé tétranitré, est sans doute constitué par une substance de formule :



Analyse. — Subst. 0^{gr},1146; 13^{cc},8 N (13°, 714 mm.) — calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{13}\text{O}^{12}\text{N}^5\text{S}$: N; 12,79 — trouvé : N, 13,29.

Les essais de nitration, au moyen du mélange sulfurique et

nitrique, ont donné le même résultat négatif qu'avec le dérivé acétylé correspondant.

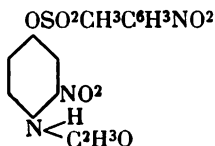
Quant à la nitration en présence d'anhydride acétique au moyen du mélange sulfurique et nitrique avec des acides nitriques de $D=1,4$ ou de $D=1,52$, elle a été dans le premier cas incomplète, mais la partie du produit qui a été nitrée a fourni à la saponification, en fait de dérivés du p.-aminophénol, du dérivé mononitré seul ($\text{OH}.\text{NO}^2.\text{NH}^2.1.3.4$).

Dans le second cas, la réaction, quoique violente et demandant à être dirigée avec précautions, a donné un produit qui n'a aussi fourni, à la saponification, que du mononitroaminophénol.

Nitration du 1-O-toluènesulfone-4-N-acétylaminophénol (F. 146°).

En nitrant ce dérivé comme les précédents, au moyen de l'acide nitrique seul ou aussi au moyen du mélange sulfurique et nitrique ($D=1,4$), il se forme un produit insoluble à froid dans la solution de carbonate de soude, soluble à chaud dans la lessive de soude étendue avec une coloration rouge violacé intense. Cette substance est très soluble dans l'alcool chaud, peu soluble à froid, soluble dans l'acide acétique et le benzène, insoluble dans la ligroïne; elle cristallise dans l'alcool en paillettes brillantes jaunâtres, F. 146°.

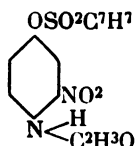
Ce produit correspond, comme le montrent les résultats de l'analyse et l'examen des produits de la saponification au moyen de l'acide sulfurique (mononitro-aminophénol $\text{OH}.\text{NO}^2.\text{NH}^2.1.3.4$ et acide nitrotoluène-p.-sulfonique) à un dérivé dinitré, renfermant un groupe nitro dans le noyau et le second groupe nitro dans résidu du sulfotoluène; il possède donc la formule :



Analyse. — Subst., 0^{gr},2036; N, 19 cc. (15°, 728 mm.). — Subst., 0^{gr},2382; N, 23^{cc},6 (17°, 715 mm.). — Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{O}^6\text{N}^2\text{S}$: N 0/0, 10.63 — trouvé : N 0/0, 10.41; 10.75.

En nitrant en solution dans l'anhydride acétique avec le mélange sulfurique et nitrique ($D=1,4$), on a obtenu un composé également mononitré dans le noyau, mais ne renfermant pas de groupe nitro dans le résidu du sulfotoluène; ce produit cristallise dans

l'alcool en paillettes brillantes légèrement jaunes, F. 134°. Ce dérivé est insoluble dans la solution de carbonate de soude à froid, ainsi que dans la lessive étendue de soude, mais il se dissout à chaud dans cette dernière. Il a donné à la saponification, au moyen de l'acide sulfurique, du *mononitro-aminophénol* et correspond par conséquent à la formule :



Analyse. — Subst., 0^{gr},1315 ; N, 9^{cc},7 (9°, 720 mm.). — Calculé pour C¹³H¹⁴O⁶N²S : N 0/0, 8 — trouvé : N 0/0, 8.35.

Les eaux-mères de cristallisation n'ont donné qu'une petite quantité de produit qui, soumis à la saponification, n'a fourni, à côté du *mononitro-aminophénol*, qu'une petite proportion de dérivé dinitré.

Enfin, en substituant dans le mélange des acides, l'acide nitrique de D = 1.52 à l'acide de D = 1.4 et en opérant avec un excès, le produit de la réaction, soumis directement à la saponification, donne du *mononitro-aminophénol* comme substance principale, avec des traces seulement de dérivé dinitré.

Cependant, si on laisse monter la température du mélange après l'introduction à froid des acides sulfurique et nitrique, jusqu'à 20° environ, on trouve dans le produit de la réaction, après l'avoir saponifié, une plus forte proportion de dérivé dinitré.

En nitrant le 1-O-toluènesulfone-4-N-acétylaminophénol au moyen du nitrate d'acétyle en excès, en présence d'anhydride acétique entre + 5° et + 10°, expérience que M. Delétra a bien voulu faire sur notre demande, il se forme également, malgré les propriétés fort actives de ce nouvel agent de nitration découvert par M. le professeur Amé Pictet et E. Khotinsky, le *dérivé mononitré* ci-dessus décrit de F. 134°, sans trace de dérivé dinitré.

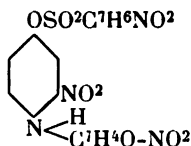
En traitant de nouveau par l'acide nitrique de D = 1.52 à la température ambiante le produit du F. 146°, renfermant un groupe nitro dans le résidu toluènesulfone et un groupe nitro dans le noyau, produit dont il a été question plus haut, c'est à peine si l'on arrive à faire entrer dans une petite partie de ce composé un second groupe nitro dans le noyau; la plus grande partie de la substance ne subit pas de transformation.

Nitration du 1-O-toluènesulfone-4-N-benzoylaminophénol (F. 218°).

L'acide nitrique de $D = 1.52$, en réagissant sur le 1-O-toluènesulfone-4-N-benzoylaminophénol dans les conditions habituelles, fournit un produit insoluble dans la solution de carbonate de soude et dans la lessive de soude à froid, soluble dans cette dernière à chaud avec une coloration rouge. Cette substance se dépose de l'acide acétique, mais elle cristallise mal; elle est difficilement soluble dans l'alcool et dans la ligroïne, soluble dans l'acétone et le toluène, assez soluble dans le benzène; elle fond mal vers $145-150^\circ$ environ.

Le résultat de l'analyse et l'examen des produits obtenus par la saponification au moyen de l'acide sulfurique (mononitro-amino-phénol $\text{OH}.\text{NO}_2.\text{NH}_2$ 1.3.4, acide nitrotoluène-p.-sulfonique et acide m.-nitrobenzoïque) prouvent que l'on a à faire à un *dérivé trinitré* ne renfermant dans le noyau qu'un seul groupe nitro, les deux autres étant entrés dans les résidus du sulfotoluène et du benzoyle).

Le composé en question correspond donc à la formule :



Analyse. — Subst., $0.87, 224$; N, $22^{cc}, 9$ (15° , 728 mm.). — Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_4$: N 0/0, 11.19 — trouvé : N 0/0, 11.41.

En saponifiant le produit retiré des eaux-mères de la purification, on a retrouvé des traces seulement de dérivé dinitré et principalement du dérivé mononitré.

En nitrant au moyen du mélange sulfurique et nitrique, on obtient le même produit. En revanche, la nitration en présence d'anhydride acétique, en employant dans le mélange des acides de l'acide nitrique de $D = 1.4$ ou de $D = 1.52$, est très imparfaite. Une partie importante du produit reste inattaquée par le fait, sans doute, qu'il est fort peu soluble dans l'anhydride acétique, mais la petite quantité du produit qui a été nitrée a pu être identifiée, d'après l'examen du produit de la saponification, avec celui que nous avons obtenu soit avec l'acide nitrique seul, soit avec le mélange sulfurique et nitrique.

On a aussi essayé de nitrer au moyen du nitrate d'acétyle, en présence d'anhydride acétique, mais on a constaté que cet agent

de nitration ne réagissait pas mieux à froid, dans ce cas, que le mélange sulfurique et nitrique en présence d'anhydride acétique ; à la température du bain-marie, il y a eu cependant formation d'un produit qui, soumis à la saponification, nous a donné un mélange de *mono-* et de *dinitro-aminophénol*.

Enfin, il se forme aussi une petite quantité de *dérivé dinitré* dans le noyau, lorsqu'on soumet à la nitration, au moyen de l'acide nitrique de $D=1.52$, en laissant monter la température à 25° , le produit trinitré du F. $145-150^{\circ}$ dont il a été question plus haut.

Les colorations caractéristiques que donne la lessive de soude étendue avec le mononitro-aminophénol ($\text{OH}.\text{NO}^2.\text{NH}^2$ 1.3.4) et avec le dinitro-aminophénol ($\text{OH}.\text{NO}^2.\text{NO}^2.\text{NH}^2$ 1.3.5.4) ont été mises à profit, dans les essais dont nous venons de parler, pour reconnaître dans les produits de la saponification la présence de l'un ou de l'autre de ces composés, ou de tous les deux.

En effet, le mononitro-aminophénol donne avec la lessive de soude étendue une coloration violet rouge qui persiste même après avoir été chauffée, tandis que le dinitro-aminophénol donne une coloration pensée qui disparaît au bout de quelque temps à froid et plus rapidement à chaud.

Il est donc facile de reconnaître en examinant les solutions colorées, immédiatement et après quelques instants, à froid et à chaud, si l'on a à faire au dérivé mononitré, au dérivé dinitré ou au mélange des deux. En utilisant des solutions types, à teneur connue, on peut même approximativement apprécier la proportion relative des deux composés dans un mélange.

Il résulte des essais dont nous venons de parler et de ceux que nous avons déjà publiés sur ce même sujet, que, lorsque dans le p.-aminophénol l'hydroxyle et le groupe « amino » renferment de l'acétyle, du benzoyle ou du toluènesulfone (deux groupes semblables ou deux groupes différents étant distribués dans la molécule), il entre, suivant la nature des substituants fixés à l'hydroxyle ou à l'amino, un ou deux groupes nitro dans le noyau.

Dans les conditions étudiées, les groupes nitro entrent toujours en position « ortho » relativement à l'« amino », à la condition toutefois que les réactifs employés n'aient pas provoqué la saponification du groupe fixé à l'hydroxyle avant que l'acide nitrique ait réagi.

L'entrée d'un ou de deux groupes « nitro » dans le noyau paraît être bien plus influencée par la nature du substituant fixé à l'« amino » que par les conditions dans lesquelles on effectue la nitration.

Dans le cas où l'un des hydrogènes du groupe « amino » est substitué par l'acétyle ou par le benzoyle, il n'entre facilement et directement qu'un seul groupe nitro quel que soit le procédé de nitration employé.

Il entre aussi, dans la plupart des cas, un groupe nitro dans le benzoyle et dans le toluènesulfone.

Les différentes méthodes de nitration étudiées ont, en général, donné des résultats semblables ; cependant, lors de la nitration en présence d'anhydride acétique, on a observé, dans quelques cas particuliers, la formation de produits dont l'étude n'est pas encore faite, mais qui diffèrent des dérivés nitrés habituels.

Nous avons l'intention de poursuivre ces recherches avec d'autres dérivés encore du p.-aminophénol, dans le but de contribuer, si possible, par l'étude de ce cas particulier, à la connaissance encore bien imparfaite de la nitration.

Addition. — Dans les recherches faites avec Bucky sur la nitration des dérivés du p.-aminophénol et en particulier de l'acide p.-acétaminophénoxyacétique, publiées précédemment (*Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 1099 ; 1906), nous avons parlé de deux produits iodés obtenus par décomposition du dérivé diazoïque de l'acide dinitro-aminophénoxyacétique $C^6H^3.OCH^3COOH.NO^2.NO^2.NH^2$ 1.2.5.4, sur la nature desquels nous n'étions pas alors fixés ; de nouveaux dosages d'iode nous ont montré qu'il y avait eu une erreur dans les résultats donnés ; le produit iodé, F. 114-115°, renferme en réalité 40.79 0/0 d'iode au lieu de la quantité indiquée précédemment (p. 1104) et correspond donc au dinitroiodophénol $C^6H^3.OH.NO^2.NO^2.I$ 1.2.5.4 ; le second produit, F. 201-202°, renferme 34.96 0/0 d'iode et correspond à l'acide dinitroiodophénoxyacétique $C^6H^3.OCH^3COOH.NO^2.NO^2.I$ 1.2.5.4.

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.)

N° 93. — Réactions de l'iode et du soufre sur les corps gras mercurisés ; par M. Alexandre LEYS.

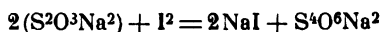
L'action de l'iode sur l'acide oléique transformé par ébullition dans notre milieu spécial va nous donner une première confirmation des formules que nous avons établies précédemment (1).

L'indice d'iode d'un corps gras peut se prendre en solution acétique tout aussi bien qu'en solution alcoolique.

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.*, n° 11.

L'hyposulfite de sodium décolore l'iode en milieu acétique cristallisable comme en milieu alcoolique ou aqueux.

La réaction



se vérifie parfaitement.

Si la solution acétique d'iode renferme en outre de l'acétate mercurique, il devient nécessaire pour exécuter le titrage d'ajouter au préalable une assez forte proportion d'iodure de potassium. Il se forme de l'iodure mercurique qui se dissout dans l'excès d'iodure alcalin et l'hyposulfite ne produit aucun trouble dans ce mélange.

Néanmoins, en opérant de la sorte, on ne retrouve pas tout l'iode ajouté : le sel mercurique semble en immobiliser une petite fraction.

Ce fait est sans importance car on emploie la même solution pour tous les titrages d'une opération donnée et la quantité immobilisée devient une constante. La seule condition à observer, c'est de ne pas chauffer la solution d'acétate mercurique.

Pour prendre un indice on dissout la matière grasse dans le chloroforme et on ajoute un mélange de solutions acétiques d'iode et d'acétate mercurique, mélange dont on a prélevé un volume égal pour le titre. En présence d'oléine il se forme un précipité rose, lourd, qui gagne le fond et quand la quantité d'iode n'est pas suffisante le liquide se décolore instantanément. C'est un phénomène analogue qui a dû servir de point de départ à la méthode de M. Bellier (1). Après deux heures de contact on ajoute l'iodure et l'hyposulfite et l'on obtient des chiffres voisins de ceux donnés par la méthode de Hübl.

	Méthode de Hübl.	Méthode à l'acétate mercurique.
Beurre.....	32,0	33,6
Beurre de coco (ancien)....	4,7	5,1

Ces faits renversent l'hypothèse de Wyss (2) qui, dans la réaction de Hübl, n'accorde aucun rôle au mercure et fait porter toute l'efficacité de la méthode sur une formation de chlorure d'iode et d'acide hypoiodéux. Ces corps peuvent bien donner des résultats analogues, mais en réalité, aussi bien dans la méthode de Hübl que dans la nôtre, il y a d'abord fixation de mercure sur la

(1) Application de HgCl^2 à la détermination de l'indice d'iode (*Bull. Soc. chim.*, 1909).

(2) *D. Ch. G.* 1898, p. 750.

liaison éthylénique. Il est facile d'en faire la vérification pour le chlorure mercurique,

Cette combinaison que contracte à froid avec la liaison éthylénique un sel de mercure tel que le chlorure ou l'acétate est d'ordre spécial et le complexe formé doit se rapprocher des sels doubles.

En l'absence de mercure, une solution acétique d'iode mise en contact avec un corps gras non saturé n'abandonne à celui-ci que des quantités d'iode insignifiantes ; il faut la présence du métal fixé sur la double liaison. L'iode s'en empare totalement et s'y substitue.

L'indice d'iode d'un corps gras peut donc se prendre en milieu acétique en présence d'acétate mercurique et comme nos réactions se passent dans un pareil milieu, la chose nous avait paru tout indiquée.

Dans ce cas, elle est cependant impossible car, pour obtenir de bons résultats, il est une précaution indispensable, c'est de ne pas chauffer la matière grasse avec la solution mercurique sous peine d'obtenir des chiffres absolument contradictoires.

Non seulement la liqueur acéto-mercurique portée à l'ébullition change de constitution et s'empare d'un supplément d'iode, mais la matière grasse elle-même se transforme dans le mélange.

Aussi comme il s'agit ici d'étudier l'action de l'iode sur l'oléine ou l'acide oléique mercurisés, force nous est donc de commencer par isoler le corps gras transformé.

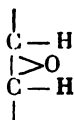
La séparation se fait comme d'habitude. On redissout ensuite la matière grasse dans le chloroforme et on prend l'indice en milieu alcoolique. Il suffit d'y ajouter une solution alcoolique d'iode ou bien le mélange complet de Hübl (solutions alcooliques d'iode et de sublimé).

Dans les deux cas que l'on se borne au mercure fixé par notre réaction ou que l'on ajoute en outre du chlorure mercurique les chiffres diffèrent peu, ils sont légèrement plus forts avec le mélange complet de Hübl.

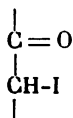
Ainsi un acide oléique qui avant tout traitement nous donnait par la méthode de Hübl un indice de 97,2 ne nous donne plus une fois mercurisé pendant un quart d'heure, et en négligeant l'augmentation de poids due au mercure fixé, que 48,5 par la méthode de Hübl et 43,8 par une simple addition de solution alcoolique d'iode.

Ces chiffres sont frappants et montrent bien la profonde transformation qui s'est produite.

La quantité d'iode fixé n'est déjà plus que la moitié de celle que fixait l'acide oléique primitif. Le corps



se conduit dans le milieu iodé comme s'il possédait la formule



Cette quantité d'iode diminue encore quand la durée du chauffage se prolonge ce qui est une preuve en faveur de la formation cétonique. Nous avons trouvé toujours en opérant sur l'acide oléique, après une mercurisation d'une demi-heure un indice de 34,9 et après une mercurisation d'une heure, un indice de 24,1. Ces deux indices ont été pris sans adjonction de bichlorure.

On peut faire les mêmes remarques sur une matière grasse telle que le beurre. On la mercurise en en chauffant 1 gramme avec 50 cc. de liqueur acétique. On répète cette opération 4 fois mais des temps différents et on isole les corps gras suivant la méthode habituelle. Sur ceux-ci on fait agir la solution alcoolique d'iode sans ajouter de bichlorure et l'on trouve

Durée du chauffage.	Iode fixé par 100 gr. de matière organique du produit mercurisé.
Un quart d'heure.....	23,4
Une demi-heure.....	21,1
Trois quarts d'heure.....	19,2
Une heure.....	16,6

ici encore la quantité d'iode fixé diminue progressivement.

Ce fait constitue une preuve indirecte de la fixation d'oxygène sur la molécule. Admettons que sur la double liaison, au lieu d'oxygène, il n'y ait que du mercure, l'indice ne diminuerait pas car l'iode s'emparerait du métal en s'y substituant.

D'autre part, si nous avions affaire à des groupes acétyle, ceux-ci seraient également remplacés sans difficulté par de l'iode.

Cette diminution d'indice s'explique très bien au contraire par une addition d'oxygène.

Elle est concomitante avec la diminution du mercure fixé, mais

ce sont deux phénomènes d'ordres différents et nous avons vérifié qu'il n'y avait jamais rapport constant entre le mercure et l'iode.

Il y a donc fixation d'oxygène et cet oxygène ne peut provenir que du milieu car nous avons chauffé un corps gras avec notre liqueur acétique dans une atmosphère inerte et les mêmes phénomènes se sont reproduits.

Prenons du reste une oléine mercurisée et par conséquent oxydée ; remplaçons-y le mercure par l'iode et recueillons le corps gras iodé dans le chloroforme.

Si on évapore celui-ci, on a un sirop jaune clair qui, sous l'influence d'une faible chaleur, fonce rapidement pour donner un produit aussi noir que du goudron. Il y a là, transposition moléculaire due à l'oxygène fixé sans mise en liberté d'iode. On peut dissoudre la masse pâteuse dans l'alcool, celui-ci ne donne aucune coloration avec l'empois d'amidon.

L'indice d'iode du produit mercurisé est donc un nouvel argument en faveur des formules que nous avons indiquées. Nous allons en trouver un dernier dans l'action du réactif d'Halphen sur l'huile de coton mercurisée.

Réaction d'Halphen pour l'huile de coton.

Divers auteurs ont reconnu que la coloration caractéristique de cette huile était due aux acides non saturés. Les huiles, à deux ou trois exceptions près, ne donnant pas cette réaction, on est en droit d'admettre qu'il existe, en petite quantité dans l'huile de coton, des acides gras non saturés à chaînes latérales. C'est à la présence de ces derniers que serait due la combinaison colorée.

Quoiqu'il en soit, pour la démonstration que nous allons faire, essayons de produire la réaction d'Halphen en milieu acétique cristallisable. Les divers essais que nous allons décrire se font dans des tubes chauffés une journée au bain-marie.

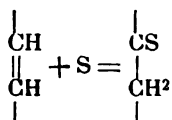
Nous vérifions d'abord que l'huile de coton, chauffée avec le réactif d'Halphen en présence d'une solution acétique d'acide oxalique donne quand même la réaction caractéristique.

Nous chauffons ensuite de l'huile de coton avec de l'acide acétique et du soufre et nous n'obtenons qu'une coloration jaune brunâtre. Au contraire si nous remplaçons dans l'acide acétique le soufre par du sulfure de carbone, aucune coloration ne se produit. Chauffons enfin de l'huile de coton avec du sulfure de carbone et du soufre dans l'acide acétique, il se développe de suite une colo-

ration jaune rougeâtre, coloration qui passe bientôt à la teinte groseille caractéristique.

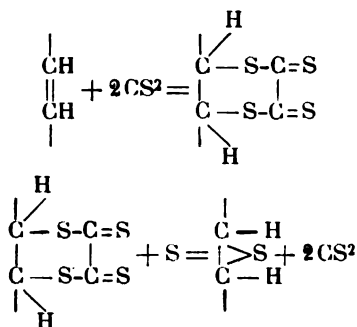
L'alcool amylique n'est donc pas nécessaire et n'a été choisi d'après l'auteur que comme moyen mécanique de mettre plus longtemps l'huile en contact avec le sulfure de carbone. On peut le remplacer, sans avantage il est vrai, par de l'acide acétique.

La coloration rouge groseille ne peut s'obtenir que par la présence simultanée du soufre et du sulfure de carbone. Avec le soufre seul on n'a qu'une coloration madère par suite d'une ébauche de la réaction suivante

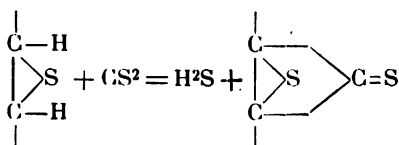


Au contraire avec le soufre et le sulfure de carbone il se passe un ensemble de réactions qui aboutit à la couleur groseille.

Voici comment nous comprenons leur développement :



Le mélange possède à ce moment la couleur des solutions aqueuses mais ensuite CS^2 réagit de nouveau sur le composé formé suivant l'équation :



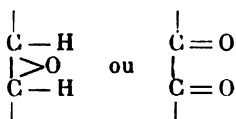
et la coloration caractéristique se développe.

Cette dernière formule nous donne l'explication du dégagement d'hydrogène sulfuré signalé par Raikow.

Le mécanisme que nous venons d'indiquer trouve sa vérification dans une expérience faite par Raikow lui-même (1).

Cet auteur a montré que lorsqu'on oxydait l'huile de ~~coton~~ par le permanganate en solution sulfurique, il arrivait ~~un moment~~ où cette huile ne donnait plus la réaction d'Halphen.

Cette passivité tient à l'oxygène ~~fixé~~, qui ne peut être déplacé par le soufre. Il doit se former l'un des groupements suivants :



La remarque de Raikow va servir de confirmation aux formules que nous avons établies pour l'oléine mercurisée.

Prenons une huile de coton chauffée une heure dans notre milieu acétique et récupérée suivant la méthode déjà décrite.

Si on la mélange avec le réactif d'Halphen, rien ne se produit à froid ; mais par chauffage il se forme un abondant précipité noir. Le sulfure mercurique produit semble faire corps avec les éléments de l'huile car on ne peut l'en séparer par aucun moyen. Néanmoins on se rend compte qu'il n'y a pas eu production de coloration rouge.

On peut se débarrasser de cette teinte noire qui masque le phénomène.

Prenons l'huile mercurisée et chauffons-la avec la solution acétique d'acide oxalique. On a le précipité blanc d'oxalate mercurieux. On filtre, mélange le filtrat avec le réactif d'Halphen et chauffe. Aucune coloration ne se produit.

Dans ce dernier cas, on a bien séparé le mercure de l'huile de coton par l'acide oxalique et malgré tout le réactif $\text{S} + \text{CS}^2$ n'entre pas en jeu parce que la double liaison est occupée par de l'oxygène provenant de la réaction engendrée par l'acétate mercurique.

Cette expérience identique dans ses résultats à celle de Raikow, achève d'éclairer le mécanisme d'attaque de notre milieu « acide acétique + acétate mercurique ».

L'étude détaillée du phénomène aboutit donc à ces conclusions : tout acide à liaison éthylénique, qu'il soit libre ou éthérifié, voit sa double liaison profondément attaquée par l'acétate mercurique en solution acétique.

(1) *Chem. Zeit.*, 1900, p. 562 et 583.

Cette attaque se traduit par une production abondante d'acétate mercurieux. Elle est progressive et tend à se parfaire quand la durée du chauffage augmente.

La réaction principale est une fixation d'oxygène sur la double liaison donnant naissance à un acide ou à un éther glycidique.

Une autre réaction se produit en même temps et se manifeste par une fixation de mercure à l'endroit de la double liaison, mercure qui tend lui-même à disparaître pour donner naissance à un produit bi-cétonique.

Cette réaction est particulièrement curieuse avec les matières grasses. Dans l'acide acétique ou elle s'opère les corps gras les plus divers se dissolvent avec facilité et même, après un chauffage d'un instant, le milieu «acide acétique + acétate mercurique» présente une telle attraction pour les corps non saturés que ceux-ci restent en solution par le refroidissement.

En s'appuyant sur cette propriété, on peut obtenir à l'état solide des glycérides qui dans l'acide acétique seul se sépareraient en entraînant l'oléine et en formant une couche huileuse.

C'est le résultat pratique qui ressort de cette étude. Nous en verrons prochainement des applications.

(Travail fait au laboratoire municipal de Paris).

**N° 94. — Sur la migration des composés odorants ;
par MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUÉ.**

Au cours de nos recherches sur la formation, la distribution et le rôle des composés odorants dans l'organisme végétal, nous avons varié nos expériences et donné un caractère de généralité à nos déductions en faisant un choix de plantes différentes au point de vue botanique et aussi au point de vue de la nature de leurs huiles essentielles.

L'étude d'une plante vivace, la verveine (*Verbena triphylla* L.) nous a permis d'envisager le cas, non encore examiné jusqu'ici, d'une essence à constituant principal aldéhydique, et de préciser les données que nous ont fournies nos précédentes recherches en ce qui concerne la migration des composés odorants.

Les plantations de verveine furent effectuées le 9 mars 1905, à l'aide de 150 boutures, dans un terrain uniformément ensoleillé, et l'on fit deux coupes aux époques suivantes :

1^{er} stade. — 16 septembre 1905 : floraison.

2^e stade. — 2 octobre 1905 : après la fructification.

Comme dans les études antérieures, lors de chaque coupe, nous avons dosé l'eau dans les diverses parties de la plante et extrait l'essence par distillation en ayant soin d'épuiser, au moyen de l'éther de pétrole, les eaux recueillies.

1^{er} STADE (16 septembre 1905 : *Floraison*). — Au moment où la coupe a été effectuée, la floraison était encore irrégulière. Nous n'avons pu, néanmoins, la retarder, car si nous avions attendu l'épanouissement de toutes les fleurs, les plus précoces auraient achevé leurs fonctions.

Nous avons arraché les pieds de deux en deux dans chaque rangée, de façon à obtenir un lot moyen. Cette précaution était indispensable à cause du manque d'uniformité de la poussée.

Faisons connaître les proportions des divers organes frais dans les plantes formant le lot distillé.

Racines.....	20 %
Tiges.....	30
Feuilles.....	34
Inflorescences.....	16

Le poids de 110 feuilles était de 10^{gr},1 et 27 inflorescences pesaient 26 gr. On en déduit :

Poids d'une feuille.....	0 ^{gr} 092
Poids d'une inflorescence.....	0,968

Les poids de matière fraîche et de matière sèche ont été déterminés sur un pied pesant 298 gr.

	Poids		En centièmes.	
	frais.	sec.	Mat. sèche.	Eau.
Racines.....	44 ^{gr}	21 ^{gr} 5	48.5 %	51.1 %
Tiges.....	127	58,8	46.3	53.7
Feuilles.....	101	34,0	33.7	66.3
Inflorescences.....	26	6,3	24.2	75.8
Plante entière.....	298	120,6	40.5	59.5

Nous avons arraché 50 pieds pesant 18 kgr. et recueilli 300 gr. de feuilles tombées, ce qui porte à 18^{kg},300 le poids des 50 pieds.

Dans le tableau suivant se trouvent réunis les résultats de la distillation :

18^{kg},300 de verveine ont fourni :

	Racines : 3 ^{kg} ,700.	Tiges : 5 ^{kg} ,500.	Feuilles : 6 ^{kg} ,200.	Inflorescences. 2 ^{kg} ,900.
Essence séparée par décantation.	0 ^{gr} 00	0 ^{gr} 00	8 ^{gr} 78	1 ^{gr} 38
— extraite des eaux	0,50	0,40	3,30	2,46
— totale	0,50	0,40	12,08	3,84

SOC. CHIM., 4^e SÉR., T. I, 1907. — Mémoires.

41

Pour le lot distillé, on trouve :

Poids d'un pied : 366 gr.	{	Racines.....	74 ^{gr}
		Tiges.....	110
		Feuilles.....	124
		Inflorescences	58

Nombre de feuilles par pied..... 1348

Nombre d'inflorescences par pied.... 60

De ces divers nombres, on déduit :

PROPORTION D'HUILE ESSENTIELLE CONTENUE DANS 100 PARTIES									
DE RACINES		DE TIGES		DE FEUILLES		D'INFLORESCENCES		DE LA PLANTE ENTÈRE	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîche.	sèche.
0,014	0,028	0,007	0,015	0,195	0,579	0,132	0,544	0,092	0,227

Nous constatons que l'inflorescence est un peu moins riche que la feuille en huile essentielle, contrairement à ce qui a lieu fréquemment à ce stade de la végétation.

D'autre part, il est intéressant de remarquer que, dans le cas actuel, la proportion d'essence contenue dans la tige est particulièrement faible. Ces deux observations appellent quelques commentaires. Dans le cas du basilic, on a trouvé, avec des plantes jeunes, que le rapport entre la proportion d'essence contenue dans la tige sèche et celle contenue dans la feuille sèche est de 18/100 environ. Or, sauf après la maturation des graines, l'inflorescence est toujours sensiblement plus riche en essence que la feuille.

Pour l'absinthe, le rapport entre la proportion d'essence contenue dans la tige sèche et celle contenue dans la feuille sèche s'est trouvé plus faible ; il a été successivement : 9/100 avant la floraison, 6/100 au début de la floraison, 7/100 en pleine floraison, 9/100 lorsque la floraison a été achevée. Le rapport correspondant établi entre les inflorescences et les feuilles a pris successivement les valeurs 101/100 au début de la floraison, 53/100 en pleine floraison, 38/100 au dernier stade.

Chez le géranium, dont la fleur n'est pas odorante, la tige est précisément dépourvue d'essence.

Enfin, dans le cas actuel, le rapport entre la proportion d'essence contenue dans la tige sèche et celle contenue dans la feuille sèche est de 2/100 ; le même rapport, établi pour la comparaison de l'inflorescence à la feuille, s'élève à 98/100. Au stade suivant, nous trouvons pour ces deux rapports les valeurs respectives 6/100 et 49/100.

Tous ces résultats tendent à montrer que, si l'on compare des plantes différentes, la richesse relative de l'inflorescence en produits odorants n'est pas indépendante de celle de la tige. Il est presque superflu d'ajouter que ce que nous venons de dire correspond uniquement au cas général où la fleur n'est pas le seul organe odorant de la plante. Dans le cas particulier où la fleur seule renferme une huile essentielle, les choses se passent différemment. Aussi bien il semble que les composés odorants existent tout d'abord sous forme de combinaisons, probablement des glucosides, qui ne trouvent que dans la fleur les conditions favorables à leur dédoublement.

Tenant compte des résultats obtenus, on peut comparer la feuille et l'inflorescence à deux réservoirs communiquant entre eux à l'aide d'une canalisation qui serait la tige. On conçoit aisément que le niveau du second réservoir soit d'autant moins élevé que la canalisation amène moins de matière, c'est-à-dire que la tige est moins chargée de produits odorants. Et lorsque l'inflorescence est exempte d'huile essentielle, il est naturel que la conduite, formée par la tige, qui la relie à la feuille, en soit exempte également.

Ainsi se trouve confirmé une fois encore le fait de *la migration des produits odorants de la feuille vers l'inflorescence*.

Examinons comment l'essence se trouve distribuée entre les divers organes d'un pied :

Poids d'essence contenu dans				
les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflorescences d'un pied.	un pied.
10mgr	8mgr	242mgr	77mgr	337mgr

Il n'y a pas lieu ici de calculer le poids d'essence contenu dans un organe de chaque espèce. Nous observerons, en effet, que le nombre de feuilles par pied et le nombre d'inflorescences n'ont pas sensiblement varié entre les deux stades considérés.

On voit qu'au point de vue absolu, comme en proportion centésimale, *c'est la feuille l'organe le plus chargé d'essence*.

2° STADE (2 octobre 1905 : *Après la fructification*). — Dans le lot soumis à la distillation, les divers organes se trouvaient représentés dans les proportions suivantes :

Racines.....	22 %
Tiges.....	33
Feuilles.....	31
Inflorescences.....	14

Un poids de 74 gr. était formé de 382 feuilles et 58 inflorescences pesaient 47 gr. On en déduit :

Poids d'une feuille.....	0 ^{sr} ,088
Poids d'une inflorescence.....	0,809

Faisons connaître les résultats du dosage de l'eau effectué sur un pied de 259 gr.

	Poids		En centièmes.	
	frais.	sec.	Mat. sèche.	Eau.
Racines.....	52 ^{sr}	22 ^{sr} ,4	43.0 %	57.0 %
Tiges.....	86	38,0	44.2	55.8
Feuilles.....	74	26,2	35.4	64.6
Inflorescences.....	47	22,0	46.8	53.2
Plante entière.....	259	108,6	41.9	58.1

Nous avons arraché 54 pieds pesant ensemble 19^{kr},450. Après séparation des divers organes, nous en avons effectué la distillation avec la vapeur d'eau. Cette opération a fourni les résultats suivants :

	19 ^{kr} ,450 de verveine ont fourni :			
	Racines : 4 ^{kr} ,200.	Tiges : 6 ^{kr} ,500.	Feuilles : 6 ^{kr} ,050.	Inflorescences. 2 ^{kr} ,700.
Essence séparée par décantation.	0 ^{sr} 00	0 ^{sr} 00	6 ^{sr} 51	0 ^{sr} 89
— extraite des eaux.....	0,89	0,85	3,88	2,14
— totale.....	0,89	0,85	10,39	3,03

On trouve, pour le lot distillé :

Poids d'un pied : 360 gr.....	{ Racines.....	78 ^{sr}
	{ Tiges.....	120
	{ Feuilles.....	112
	{ Inflorescences.....	50

Nombre de feuilles par pied..... 1368

Nombre d'inflorescences par pied..... 62

Ces nombres permettent de calculer les suivants :

PROPORTION D'HUILE ESSENTIELLE CONTENUE DANS 100 PARTIES									
DE RACINES		DE TIGES		DE FEUILLES		D'INFLORESCENCES		DE LA PLANTE ENTIERE	
fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîches.	sèches.	fraîche.	sèche.
0,021	0,049	0,013	0,029	0,172	0,486	0,112	0,239	0,078	0,186

La proportion d'huile essentielle a presque doublé dans la matière sèche des racines et des tiges; elle a diminué dans les feuilles et surtout dans les inflorescences. Il y a eu également diminution dans la plante entière, ce qui correspond à une consommation, puisque la plante n'a pas augmenté de poids depuis le stade précédent.

D'ailleurs, les résultats ci-dessous vont confirmer cette conclusion :

Poids d'essence contenu dans				
les racines d'un pied.	les tiges d'un pied.	les feuilles d'un pied.	les inflorescences d'un pied.	un pied.
16 ^{mgr}	16 ^{mgr}	192 ^{mgr}	56 ^{mgr}	280 ^{mgr}

Entre les deux stades considérés, le poids d'essence s'est accru de $16 - 10 = 6$ milligr. dans les racines et de $16 - 8 = 8$ milligr. dans les tiges de chaque pied. Par contre, les feuilles et les inflorescences ont perdu un poids sensible de produits odorants : les feuilles, $242 - 192 = 50$ milligr.; les inflorescences, $77 - 56 = 21$. Dans chaque pied, il y a eu disparition de $337 - 280 = 57$ milligr. d'huile essentielle. La plante a consommé, pendant la fécondation, une partie de ses principes odorants.

CONCLUSIONS.

Cette étude nous a fourni l'occasion de confirmer une fois de plus le fait de la migration des produits odorants de la feuille vers l'inflorescence. Elle a conduit, en effet, à constater que la quantité d'huile essentielle qui apparaît dans les sommités florifères est en rapport avec celle que l'on rencontre dans la tige. Ce dernier organe semble donc jouer le rôle d'un canal qui, pour la circulation des matières odorantes, relierait la feuille, organe de production, à la fleur, organe de consommation. Tous les faits observés contribuent à justifier cette manière de voir.

Pendant l'accomplissement des fonctions de la fleur, de l'essence s'est accumulée dans les racines et dans les tiges, tandis que les feuilles et les inflorescences ont perdu une fraction de leur matière odorante. *La plante a consommé de l'huile essentielle.*

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Les poids atomiques, fonction du rang qu'ils occupent dans la série de leur valeur croissante ; A. MINET (*C. R.*, t. 144, p. 428 ; 25.2.1907). —

Formation du gaz ammoniac à partir de ses éléments sous l'action de l'étincelle électrique : influence de la pression ; E. BRINER et E. METTLER (*C. R.*, t. 144, p. 695 ; 25.3.1907). — Les auteurs ont étudié la formation de NH_3 par action de l'étincelle électrique sur le mélange d'hydrogène et d'azote en opérant cette synthèse dans un tube plongé dans l'air liquide, afin de soustraire immédiatement l'ammoniaque formée à l'action destructive de l'étincelle. Ils ont opéré sur des mélanges ayant exactement la composition ($\text{N}^2 + 3\text{H}^2$). En traçant la courbe des rendements en fonction de la pression, ils ont constaté l'existence d'un maximum vers la pression de 100 mm. Ce maximum correspond à un rendement de 0^{sr},17 de gaz NH_3 par kilowatt-heure. R. MARQUIS.

Sur les arsénites et arséniates de rubidium ; A. BOUCHONNET (*C. R.*, t. 144, p. 641 ; 18.3.1907). — Le *métaarsénite* AsO^2Rb , obtenu en traitant, en sol. aq., l'anhyd. arsénieux par CO^3Rb et évaporant dans le vide, est une masse blanche amorphe de réaction alcaline, sol. dans l'eau, insol. dans l'alcool. — L'*arséniate monobasique* AsO^4RbH^2 cristallise anhydre en cristaux tabulaires ou en aig. groupées en étoiles ; il a une réaction acide au tournesol, neutre à l'hélianthine et à la phthaléine. Chauffé, il fond au rouge sombre et donne le *métaarséniate* AsO^3Rb , masse cristalline d'un blanc laiteux. — L'*arséniate hibasique* $\text{AsO}^4\text{Rb}^2\text{H}.\text{H}^2\text{O}$, obtenu en traitant 1 mol. d'arséniate monobasique par 1 mol. de RbOH , crist. en lamelles blanches contenant $4\text{H}^2\text{O}$. Chauffé, il se

transforme en *pyroarséniate* $\text{As}^3\text{O}^7\text{Rb}^4$. L'arséniate bibasique a une réaction neutre au tournesol et à l'hélianthine, alcaline à la phtaléine; il absorbe lentement l'ac. carbonique de l'air. — L'*arséniate tribasique* AsO^4Rb^3 crist. difficilement en lamelles blanches hygroscopiques contenant $2\text{H}^2\text{O}$. Sa réaction est alcaline.

R. MARQUIS.

Note concernant la recherche de l'or par la voie humide dans les sables aurifères; Albert FOURNIER (*C. R.*, t. 144, p. 378; 18.2.1907). — L'auteur signale la difficulté extrême que l'on éprouve à déceler de faibles quantités d'or en présence de quantités considérables de fer au maximum. L'élimination du fer ne peut pas se faire par un traitement à l'ac. HCl à cause de la présence dans le minerai de MnO^2 , qui provoque la formation d'un d'un peu de chlore et la dissolution consécutive de l'or.

Ce dernier fait est mis à profit pour l'attaque du minerai, qui se fait par HCl en présence de 5 à 10 0/0 de MnO^2 pur en opérant à froid (24 heures), puis au B.-M., jusqu'à ce que la liqueur s'éclaircisse. On évapore alors jusqu'à consistance pâteuse à chaud, puis on verse la masse dans l'alcool à 95 0/0. Après agitation et repos de 48 h., on filtre et on ppte au B.-M. la liq. alcoolique par H^2S . Le ppté de sulfures est lavé à l'eau bouillante légèrement chlorhydrique, puis à l'eau pure. Ces sulfures sont ensuite traités par HCl pur au B.-M., filtrés et lavés. On les dissout alors dans HCl contenant un peu de NO^3H , on évapore deux fois en prés. de HCl et reprend finalement par l'eau. La sol. contient les métaux précieux débarrassés du fer.

R. MARQUIS.

Sur une nouvelle méthode de dosage de l'ammoniaque dans les eaux; Albert BUISSON (*C. R.*, t. 144, p. 493; 4.3.1907). — Si l'on ajoute du carbonate de soude à la solution d'un sel quelconque d'ammoniaque additionnée de HgCl^2 dans la proportion de 5 mol. HgCl^2 pour 2 mol. de sel ammoniacal, l'ammoniaque est complètement précipitée sous la forme d'un composé blanc amorphe. L'analyse de ce composé conduit à la formule : $\text{CO}^3(\text{Hg}^2\text{N}^2\text{Cl}^2)^2\text{O} + 3\text{H}^2\text{O}$ ou $2\text{HgCl}^2.\text{CO}^3(\text{Hg}^2\text{N})^2(\text{Hg}^2\text{N})^2\text{O} + 3\text{H}^2\text{O}$; il n'a d'ailleurs cette composition que si la proportion de HgCl^2 employée ne dépasse pas 0^{sr},50 par litre, ce qui correspond à 0^{sr},0127 d'ammoniaque.

Pour doser NH^3 dans une eau, on en distille 1000 cc. après addition de 5 cc. de NaOH au 1/4. On reçoit le distillat dans 10 cc. HCl à 10 0/0; l'opération doit durer 1 h. 1/2 et le volume distillé

doit être un peu supérieur à 100 cc. On amène alors à 1000 cc., ajoute 10 cc. de sol. de HgCl_2 à 5 0/0 et ppte par 10 cc. de CO_3Na^2 à 15 0/0. Après 24 heures, on filtre à la trompe sur un entonnoir à coton de verre, taré; on lave avec 5 cc. d'eau, sèche à 100° et pèse. Le poids du ppté, multiplié par 0.03, donne le poids de NH_3 .

R. MARQUIS.

Nouveaux résultats obtenus dans la recherche et le dosage du formène; Nestor GRÉHANT (*C. R.*, t. 144, p. 155; 11.3.1903). — L'auteur donne les résultats de dosages de méthane, effectués avec son appareil.

R. MARQUIS.

Sur les chaleurs de combustion et de formation de quelques principes immédiats azotés jouant un rôle physiologique; M. BERTHELOT et Ph. LANDRIEU (*C. R.*, t. 144, p. 457; 4.3.1907). — *Hématine*. Chaleur de combustion rapportée à 1 gr. : 5231^{cal} à vol. constant, 5236^{cal} à pression constante. Chaleur de formation pour 1 gr. : +1691^{cal}. — *Bilirubine* $\text{C}_{46}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Chaleur de combustion pour 1 gr. : 6787^{cal} à vol. constant, 6793^{cal} à pression constante. Chaleur de formation pour 1 gr. : +1505^{cal}; pour 1 mol. : 454^{cal},5. — *Hémoglobine du cheval*. Chaleur de combustion pour 1 gr. : 5822^{cal} à vol. constant, 5826^{cal} à pression constante, ces nombres se rapportant à la matière séchée à froid. Pour la matière séchée à 115°, la chaleur de combustion est de 5889^{cal} à pression constante, ce qui donne pour la chaleur de formation : 1091^{cal}.

R. MARQUIS.

Sur quelques combinaisons moléculaires des halogénures métalliques avec les composés organiques; V. THOMAS (*C. R.*, t. 144, p. 376; 18.2.1907). — M. Bodroux a montré que l'iode attaque facilement certains métaux (Zn, Mg, Al) en présence d'alcool ou d'éther anhydre.

L'auteur a trouvé cette faculté catalytique chez d'autres liquides organiques : cétones diverses grasses, dicétones, nitriles gras, etc. Il signale la formation d'une combinaison cristallisée d'acétone et d'iodure de magnésium $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{MgI}_2$. L'acétonitrile donne également avec MgI_2 un produit d'addition cristallin. Les autres cétones ou nitriles essayés donnent des solutions visqueuses. Les recherches sont poursuivies.

R. MARQUIS.

Sur une méthode exacte de séparation de l'ammoniaque et de la monométhylamine; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 144, p. 567; 11.3.1907). — L'auteur utilise la propriété que possède

l'ammoniaque, à l'exclusion des amines, de se combiner à l'oxyde jaune de mercure. La séparation peut se faire par voie sèche et il suffit alors de faire passer le mélange de méthylamine et d'ammoniaque sur de l'oxyde HgO jaune présentant une surface d'absorption suffisante; l'auteur décrit en détail le dispositif à adopter.

Elle peut se faire plus rapidement par voie humide. En agitant la solution aqueuse des bases avec HgO , l'ammoniaque est absorbée, mais il reste en solution une petite quantité d'un composé ammoniomercurique. Si la solution ammoniacale a été additionnée au préalable d'une petite quantité de soude et de carbonate de soude, l'ammoniaque est totalement absorbée et il n'en reste sous aucune forme dans la liqueur.

Ces deux méthodes peuvent servir à purifier d'ammoniaque la diméthylamine, la triméthylamine et les trois éthylamines.

R. MARQUIS.

Sur les points de fusion et d'ébullition des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques; Gustave HINRICHS (*C. R.*, t. 144, p. 431; 25.2.1907). — A propos de la note de M. Tsakalotos (*Bull.*, t. 1, p. 299), l'auteur rappelle qu'il a autrefois étudié ces questions.

R. MARQUIS.

Sur la déshydratation directe du diméthylisopropylcarbinol; Louis HENRY (*C. R.*, t. 144, p. 552; 11.3.1907). — Le

diméthylisopropylcarbinol
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
, que l'on obtient

facilement par l'action de CH_3MgBr sur l'isobutyrate d'éthyle a été soumis à la déshydratation dans le but de le transformer en tétraméthyléthylène. Pour cela, on l'a chauffé avec de l'anh. acétique additionné de qq. gouttes d'ac. sulfurique. La déshydratation ne se fait pas uniquement dans le sens du tétraméthyléthylène; il se fait en même temps une certaine quantité (25 0/0 env.) de méthyliso-

propyléthylène
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$$
, bouillant à 56-58°.

R. MARQUIS.

Alcoolyse de l'huile de ricin; A. HALLER (*C. R.*, t. 144, p. 462; 4.3.1907). — L'alcoolyse de l'huile de ricin a été effectuée avec les alcools méthylique, éthylique, propylique et isobutylique, additionnés de 1 à 2 0/0 d'ac. chlorhydrique. On a chauffé, par exemple, 1850 gr. d'huile blanche dissoute dans 2400 gr. d'alcool méthylique absolu à 1 0/0 de HCl , pendant quelques heures à l'as-

cendant, puis on a versé dans un égal vol. d'eau ; la couche surnageante a été agitée avec une solution légèrement alcaline de CO_3Na^2 , décantée, séchée sur SO_4Na^2 et fractionnée dans le vide (12 mm.) jusqu'à 250° . Le résidu, constitué par de l'huile non alcoolysée, a été soumis au traitement primitif.

Des portions passant au-dessous de 200° (11 mm.), on a pu isoler une petite quantité d'aldéhyde cœnanthylique. Des fractions passant de 180 à 215° , on a choisi celles qui présentaient le plus faible pouvoir rotatoire et on en a isolé, par congélation, du stéarate de méthyle. La fraction $225-227^\circ$ (10 mm.) possédait la composition du ricinoléate de méthyle. Enfin, les produits distillant au-dessus de 227° contiennent du dioxystéarate de méthyle f. à $107-108^\circ$, qu'on peut isoler en refroidissant énergiquement.

L'alcoololyse au moyen des alcools éthylique, propylique et isobutylique a permis d'isoler les ricinoléates correspond. dont voici les constantes physiques :

	E. sous 10 mm.	D_{15}^4 .	α .	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D \times M$.	n_D^{15}	P. R. M. observé.	P. R. M. calculé.
Ricinoléate de méthyle..	225-227	0,927	+9,21'	+5,2'	1569,36	1,4645	92,97	92,37
— d'éthyle.....	227-230	0,918	+8,50	+4,48	1331,76	1,4630	97,58	96,97
— de propyle....	233-236	0,912	+8,23	+4,35	1337,2	1,4624	101,92	101,57
— d'isobutyle...	239-241	0,906	+7,57	+4,22	1343,44	1,4621	107,19	106,78

L'oxydation manganique, en sol. acétonique, du ricinoléate de méthyle, a fourni un seul éther trioxystéarique f. à 87° (M. M. Hazura et Grüstner ont obtenu 2 ac. trioxystéariques isom. par oxydat. de l'ac. ricinoléique).

La distillation, à la pression ordinaire, des ricinoléates de méthyle et d'éthyle, les scinde en cœnanthol et éthers undécyléniques. Avec l'éth. méthylique, on obtient un rendement de 62 0/0 de la théorie en cœnanthol et de 40 0/0 en éther undécylénique ; avec l'éther éthylique, les rendements sont de 50 0/0 d'œnanthol et 32 0/0 d'éther.

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude des oxybenzoates ; ŒCHSNER de CO-NINCK (*C. R.*, t. 144, p. 756 ; 8.4.1907).

Dérivés iodés des éthers méthyliques de la pyrocatechine ; E. TASSILLY et J. LEROIDE (*C. R.*, t. 144, p. 757 ; 8.4.1907). — L'acétylgaiacol, traité par l'iode et l'oxyde de mercure, au sein du

tétrachlorure de carbone additionné d'anhydride acétique, fournit l'*acétyliodogaïacol* fondant à 74°. Le benzoylgaïacol, traité de même, fournit le *benzoyliodogaïacol* fondant à 80-81°. La saponification de

ces dérivés donne le *gaïacol iodé* C_6H_3 $\begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{OCH}_3 & (2) \\ \text{I} & (4) \end{matrix}$, crist. dans l'al-

cool à 95 0/0, en gros cristaux un peu bruns, et dans l'alcool à 75 0/0, en paillettes incolores f. à 87-88°.

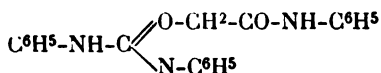
La constitution de ce corps a été établie en partant du nitrogaïacol 1.2.4 qui, par réduction, diazotation, etc., fournit un iodogaïacol identique au précédent.

Le gaïacol iodé est légèrement sol. dans l'eau froide, légèrement entraînable par la vapeur. Il est sol. dans les solvants organiques. Il n'a pu être transformé par déméthylation en pyrocatechine iodée, les différents essais dans ce sens ayant toujours conduit à la séparation de l'iode. Par méthylation, on le transforme en *vératrol iodé* f. à 34-35°.

R. MARQUIS.

Synthèses d'amidines tertiaires : phényl-amido-éthane-oxy-méthane-phényliminé-phénylaminé ; Em. POZZI-ESCOT (*C. R.*, t. 144, p. 487 ; 4.3.1907). — L'acide phénylpseudothiohydantoïque

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, traité par l'aniline, est transformé en anilide de l'acide diphenylpseudohydantoïque :



ce corps f. à 289°.

R. MARQUIS.

Action du p-p'-tétraméthylldiaminobenzhydrol sur quelques dérivés méthyléniques ; R. FOSSE (*C. R.*, t. 144, p. 643 ; 18.3.1907). — L'hydrol de Michler réagit sur les éthers β-cétoniques, les β-dicétones, le malonate d'éthyle en donnant des produits de condensation formés par élimination de 1 mol. d'eau, dont la constitution n'est pas encore déterminée.

Le p-p'-tétraméthylldiaminobenzhydrol-acétylacétate d'éthyle f. à 128-129° ; sa sol. acétique, préparée à froid, est incolore ; elle acquiert par la chaleur une coloration bleue qui persiste à froid. *Diiodométhylate* f. à 180-181°. *Dichlorhydrate* $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. *Chloroplatinate* $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$. — p-p'-Tétraméthylldiaminobenzhydrol-benzoylacétate d'éthyle, f. à 181-182°. —-acé-

tylacétone, f. à 148-149°. —-*benzoylacétone*, f. à 160°. —-*malonate d'éthyle*, f. à 128-130°. — *Acide p-p'-tétraméthyl-diaminobenzhydrylmalonique*. Résulte de la saponification de l'éther. Il n'a pas de pt de fusion net. Il est insol. dans l'eau, le benzène, le pétrole, un peu sol. dans l'alcool bouillant, sol. dans les acides et les alcalis. Sa sol. acétique devient bleue à chaud, comme celle de tous les corps précédents. Chauffé avec SO^4H^2 à 30 0/0 bouillant, il perd CO^2 et donne l'*ac. tétraméthyldiaminodiphényl- β - β -propionique*, déjà obtenu par action de l'*ac. malonique* sur l'hydrol. Ont été préparés les sels de K, Na, Ba, Ca, Pb.

R. MARQUIS.

Sur la présence de l'alcool phényléthylique dans l'essence d'aiguilles de pin d'alep d'Algérie ; Emilien GRIMAL (C. R., t. 144, p. 434 ; 25.2.1907).

Le fluor dans les coquilles de mollusques ; P. CARLES (C. R., t. 144, p. 437 ; 25.2.1907). — L'auteur a décelé 0.012 0/0 de fluor dans les écailles d'huîtres fraîches d'Arcachon, 0.012 0/0 également dans les écailles de moules du même bassin, et 0.015 0/0 dans les écailles fossiles d'huîtres de Sainte-Croix-du-Mont.

R. MARQUIS.

Coagulation du latex de caoutchouc et propriétés élastiques du caoutchouc pur ; Victor HENRI (C. R., t. 144, p. 431 ; 25.2.1907). — L'auteur a étudié le mécanisme de la coagulation du latex de *Hevea Brasiliensis* en envisageant ce latex comme une solution colloïdale. La conductivité électrique du latex, après dialyse prolongée dans des sacs en collodion, était de 5.10^{-6} ; celle de l'eau distillée employée était de 2.10^{-6} . Si l'on place ce latex dans un champ électrique, on voit les globules de caoutchouc se déplacer vers l'anode ; le latex est donc une émulsion négative.

L'étude des conditions de coagulation conduit aux trois résultats suivants : 1° La coagulation du latex par les électrolytes est déterminée par les ions positifs de ces électrolytes ; 2° La structure du coagulum varie avec la nature et la concentration des corps employés pour la coagulation. Un coagulant faible produit la formation d'un ppté pulvérulent ou floconneux ; un coagulant énergétique produit, au contraire, la formation d'un caillot élastique à structure réticulaire ; 3° Les propriétés élastiques du caoutchouc obtenu par la coagulation d'un même latex varient beaucoup sui-

vant l'agent coagulant employé, ainsi qu'on le voit par les chiffres du tableau suivant :

Mode de coagulation.	Charges de rupture par mm ² .	Allongements.
Chaleur, 80°.....	150 ^{gr}	8.5
Chaleur, 25°.....	190	7.2
Acide acétique faible.....	175	7.5
Acide acétique fort.....	210	7.1
Acide trichloracétique.....	325	6.8
Acide + électrolyte : 1°.....	310	»
— 2°.....	380	»
— 3°.....	660	6.5

R. MARQUIS.

L'épuration des eaux d'égout ; A. MUNTZ et E. LAINÉ (*C. R.*, t. 144, p. 466 ; 4.3.1907). — Les auteurs ont essayé l'épuration des eaux d'égout par filtration (après fermentation anaérobie en fosse septique) sur un lit de tourbe, mélangée de craie en poudre et d'un peu de terreau de jardinier pour l'ensemencer d'organismes nitrifiants actifs. Ils montrent, par des chiffres, que ce lit de tourbe constitue un champ bactérien d'une énergie oxydante considérable. L'azote ammoniacal y disparaît totalement et l'on ne retrouve que de l'azote nitrique (pas de nitrites). Une partie de cet azote échappe d'ailleurs à la nitrification et s'échappe à l'état gazeux. Les liquides évacués sont parfaitement limpides ; vus en grande masse, ils présentent une teinte légèrement ambrée due à la dissolution d'une trace de matière humique. Le lit bactérien peut, d'ailleurs, fonctionner presque indéfiniment à la condition de n'y envoyer que des eaux bien décantées en fosse septique.

R. MARQUIS.

Sur un nouveau glucoside hydrolysable par l'émulsine, la bakankosine, retiré des graines d'un strychnos de Madagascar ; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 144, p. 575 ; 11.3.1907). — Le nouveau glucoside, la *bakankosine*, a été extrait des graines du *strychnos Bakanko*. Il se présente en gros cristaux très stables à l'air, incolores, inodores, d'une saveur amère, qui perdent 4.81 0/0 d'eau à 115-120°. La *bakankosine* f. à 157°, puis se solidifie et fond à nouveau, mais incomplètement, vers 200°. Elle est sol. à froid, mais beaucoup plus à chaud dans l'eau et l'alcool, très peu sol. dans l'éther acétique, presque insol. dans l'éther. Elle est lévogyre $[\alpha]_D = -195^{\circ},4$ pour le produit hydraté, $-205^{\circ},2$ pour le produit anhydre.

La bakankosine est azotée. Elle est hydrolysée lentement par les acides minéraux étendus bouillants et fournit du *d*-glucose. L'emulsine l'hydrolyse très lentement. Ce glucoside ne paraît pas toxique.

R. MARQUIS.

Sur la cire du palmier *Raphia Ruffia* de Madagascar et sur l'alcool arachique; A. HALLER (*C. R.*, t. 144, p. 594; 18.3.1907).

— La cire étudiée, d'une couleur marron clair, est presque insol. à froid dans les solvants organiques. L'alcool absolu, le benzène, le chloroforme, l'éther acétique, l'éther de pétrole la dissolvent partiellement à chaud. Elle fond à 80°; distillée dans le vide (10^{mm}), elle fournit un produit légèrement rosé qui passe de 280° à 300° et qui fond aussi à 80°.

L'analyse de cette cire conduit à la formule $C^{30}H^{42}O$. La potasse aqueuse ou alcoolique, bouillante, est sans action sur elle. Traitée par les chlorures d'acétyle ou de benzoyle, elle donne des éthers acétique ou benzoïque fondant respectivement à 65° et 55°, tous deux amorphes et de consistance cireuse.

Chauffée avec du chlorure de zinc, elle donne naissance à un produit distillant vers 280° et cristallisant dans l'éther acétique en lamelles nacrées, mal définies, f. à 55°. Ce produit accuse à l'analyse une teneur en carbone (84.59) un peu inférieure à celle exigée par le carbure $C^{30}H^{40}$ (85.72). Redistillé sur P_2O_5 , il s'est transformé une première fois en un carbure f. à 40°, une seconde fois en un autre f. à 36°. Ces carbures se combinent au brome.

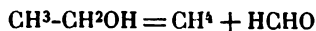
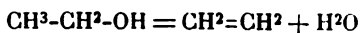
L'auteur a préparé l'alcool arachique (par réduction de l'arachate de méthyle), afin de le comparer à cette cire. L'alcool arachique, masse blanche, cireuse, très peu sol. dans les solvants organiques, fond à 71°; il est donc différent de la cire de *Raphia Ruffia*.

R. MARQUIS.

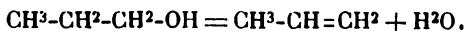
Sur les pouvoirs réducteur et catalytique du carbone amorphe vis-à-vis des alcools; J.-B. SENDERENS (*C. R.*, t. 144, p. 381; 18.2.1907). — Le carbone employé dans ces expériences était extrait du noir animal par lavage à l'ac. HCl bouillant, puis à l'eau pure, et séchage à 100°. Il était finement pulvérisé et disposé dans un tube de verre chauffé par une grille à analyse. Le carbone ainsi préparé s'oxyde dès 200°; il réduit l'oxyde azoteux et l'oxyde azotique vers 300°, sans incandescence, en donnant N^2 , CO^2 et un peu de CO.

Les vapeurs d'alcool éthylique passant sur ce carbone donnent, à 350°, un dégagement gazeux qui devient abondant à 400°, tout

l'alcool étant transformé. Les gaz produits étaient formés de CO^2 , C^2H^4 , CO , CH^4 et H . Il se produit aussi de l'ald. formique, à la destruction partielle de laquelle on doit attribuer les faibles quantités de CO et H formés. Le charbon a donc provoqué le dédoublement, sans réduction, de l'alcool, suivant les deux schémas :



L'alcool propylique est décomposé déjà à 300° . Il se forme surtout du propylène (87.8 0/0), un peu d'éthane (9.5 0/0) et très peu de CO et H (1.3 et 1.4 0/0) ; on constate aussi la production de formaldéhyde. Le dédoublement de l'alcool propylique a donc lieu principalement suivant l'équation :



L'action catalytique, manifestée ainsi par le charbon extrait du noir animal, se retrouve chez d'autres substances examinées par l'auteur : sable silicieux, pierre ponce, phosphate bicalcique, magnésie et d'autres encore qui sont à l'étude.

Si l'action catalytique du carbone amorphe sur les alcools est assez complexe, il n'en est pas de même de celle du phosphore rouge amorphe. Celui-ci se montre, vis-à-vis des alcools, un catalyseur remarquable, leur enlevant, entre 200° et 240° , une molécule d'eau en donnant les carbures éthyléniques purs.

R. MARQUIS.

Nouveau mode de formation et de préparation du tétrachlorure de titane ; Em. VIGOUROUX et G. ARRIVAUT (*C. R.*, t. 144, p. 485 ; 4.3.1907). — Les auteurs obtiennent du chlorure de titane par l'action du chlore au rouge sur le ferrotitane, Mais la formation concomitante de chlorure ferrique ayant quelques inconvénients, il est préférable de traiter par le chlore le résidu riche en titane qui résulte de l'épuisement à fond du ferrotitane pulvérisé par HCl étendu. Le chlorure de titane obtenu est très peu souillé de FeCl^3 . On le purifie par filtration, puis par distillation.

R. MARQUIS.

BIBLIOGRAPHIE

Les Nouveautés chimiques pour 1907, par **C. POULENC**, docteur ès-sciences, 1 vol. in-8 de 347 pages, avec 203 figures : 4 francs. (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris).

M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes températures, etc. Signalons en particulier une nouvelle balance permettant de déterminer la densité des corps solides et une nouvelle chambre noire pour projections sans qu'il soit nécessaire de faire l'obscurité.

Dans le second chapitre se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses. On y trouvera décrit l'appareil de d'Arsonval pour la distillation et la dessiccation dans le vide, basé sur l'utilisation de l'air ou de l'acide carboniques liquides; de nouveaux appareils types d'extraction, de nombreux appareils pour la préparation des gaz.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général.

On y trouvera la description du nouveau transformateur électrolytique des courants alternatifs en courants redressés.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse. On y trouvera de nouveaux appareils pour l'analyse des laits et des vins.

Dans le cinquième et dernier chapitre sont classés les appareils intéressant la bactériologie, où l'auteur décrit en particulier un nouvel appareil pour l'obtention industrielle des microorganismes cultivés.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

APR 17 1907

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

LIBRARY

SÉANCE DU VENDREDI 14 JUIN 1907.

Présidence de M. FREUNDLER, vice-président.

Sont nommés membres résidents :

M. DE BONGÉ, 16, boulevard de Magenta ;

M. BONGRAND (Jacques-Charles), ingénieur chimiste, 4, rue Friant ;

M^{lle} ROZENBAND, 11, rue de Chanaleilles.

Sont nommés membres non résidents :

M. DUFFOUR (Alexis), professeur au lycée, 21, rue Boudet, à Bordeaux ;

M. HÆDTKER (Eyvind), maître de conférences à l'Université de Christiania (act. 4^{ter}, rue des Écoles, à Paris) ;

M. LIEBERMANN, professeur, Matthaikirchstrasse, 29, à Berlin W ;

M. PIUTTI, professeur à l'Université de Naples ;

M. KOSTANECKI (von), professeur à l'Université de Berne.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;*Les Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;*La Revue d'électrochimie et d'électrométallurgie* ;Le 58^e fascicule du deuxième supplément au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Würtz.

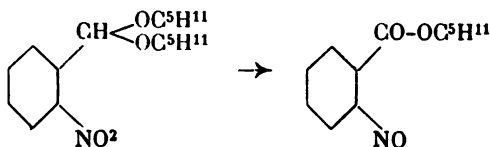
M. COLSON a déposé un pli cacheté, à la date du 14 juin 1907.

M. FREUNDLER expose à la Société ses essais de dédoublement en lumière polarisée circulairement.

Des tentatives du même ordre ont été effectuées par M. Cotton,

à la suite de recherches sur l'absorption inégale de la lumière circulaire par les tartrates métalliques actifs, mais les résultats, d'ailleurs négatifs, n'en ont pas été publiés. D'autre part, M. Byk, guidé par des considérations théoriques, a considéré la question comme résolue affirmativement, et il en a déduit une théorie de la genèse originelle des composés naturels actifs.

M. Freundler a exposé pendant plus de 400 heures, à l'action de la lumière polarisée droite, une solution d'acétal amylique *r* de l'aldéhyde o.-nitrobenzoïque dans l'alcool amylique *r*; dans ces conditions, une partie de l'acétal se transforme en nitrosobenzoate d'amyle, ainsi que l'a montré M. Ciamician :



mais le produit de transformation, aussi bien que l'alcool amylique régénéré, ne possèdent ni l'un ni l'autre d'activité optique.

Les premiers résultats obtenus par M. Freundler semblent donc infirmer les idées de M. Byk, mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour conclure définitivement.

M. WYROUBOFF, répondant à une réclamation de priorité formulée par M. Rosenstiehl à la dernière séance, dit que les opinions exprimées par ce savant en 1896, sur les éthers et les sels, sont précisément inverses de celles qu'il a développées en 1902 à propos des composés de chrome, et plus tard, dans le mémoire sur les terres rares, que Verneuil et lui ont publié aux *Annales de Ch. et Ph.*, M. Rosenstiehl cherche la différence entre les deux fonctions dans la *nature de la molécule*, de sorte que, par sa définition même, il ne peut y avoir d'éther métallique.

M. Wyruboff, au contraire, caractérise ces fonctions par le *mécanisme de la réaction* qui les produit : conservation ou élimination d'eau, quelle que soit la nature de la molécule à laquelle s'applique cette réaction. D'un côté, il y a scission définitive entre la chimie organique et la chimie minérale ; de l'autre, leur fusion complète. On peut, certes, discuter ces deux façons de voir, mais il est impossible de les confondre.

Répondant aux objections que M. Colson a présentées dans l'avant-dernier *Bulletin*, M. Wyruboff fait remarquer que les idées fondamentales de ce savant sont identiques à celles de

M. Rosenstiehl. Ces idées ne sont plus admissibles, aujourd'hui que nous connaissons des corps comme la diméthylpyrone et la phénanthraquinone qui forment, avec la plupart des acides, des sels très stables, quoique ne renfermant ni métal, ni azote. Il importe de remarquer aussi que la constitution de ces sels est conforme aux idées émises par M. Wyruboff, car la combinaison se fait *sans élimination d'eau*.

Les objections de M. Colson sont, du reste, d'ordre purement verbal, car tous les faits qu'il apporte dans son intéressant travail confirment pleinement les vues générales exposées par M. Wyruboff, qui avait appelé *éther* ce que M. Colson appelle *état dissimulé*.

La grande différence entre ces deux interprétations, c'est que la première permet de se rendre compte de la constitution d'un grand nombre de corps désignés jusqu'ici sous le nom de « corps complexes », et que l'autre n'aboutit qu'à des formules de structure par'aiteinent arbitraires.

Ces formules, très légitimes en chimie organique où l'on constate dans une même molécule la coexistence de plusieurs fonctions, n'ont aucun sens en chimie minérale si l'on y admet comme axiome que les trois fonctions possibles : acide, basique, saline ne peuvent jamais exister à la fois dans une molécule saturée.

A quoi cela sert-il de disposer dans tel ou tel ordre les atomes ou groupes d'atomes, si ces atomes ou ces groupes sont censés conserver toujours les mêmes propriétés chimiques ?

M. CRAFTS expose ses recherches sur la catalyse des acides sulfonés.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 26 AVRIL 1907.

Présidence de M. SISLEY.

MM. A. MOREL et FRAISSE ont vérifié les travaux des auteurs qui ont signalé dans les organes des mammifères domestiques la présence normale de substances donnant naissance au furfural quand on les distille avec de l'HCl de densité 1,06.

Parmi ces substances se trouvent probablement l'arabinose,

le xylose et l'acide glucuronique libre et combiné; les recherches entreprises actuellement au laboratoire de M. Hugounenq permettront de fixer sur la nature précise de ces substances en les isolant à l'état d'hydrazones définies.

Mais les résultats déjà obtenus sont susceptibles des conclusions suivantes : L'abondance de ces substances (pentoses et acide glucuronique) contenues dans un même poids du même organe va en décroissant du porc au mouton, puis au bœuf, puis au cheval, puis à la chèvre et au veau; elle est presque nulle chez le chien nourri à la viande pendant deux mois.

Les organes des herbivores renferment donc plus de ces substances que ceux des carnivores. Il est probable que l'abondance des pentoses dans les aliments végétaux permet d'expliquer pourquoi on les rencontre en plus grande quantité chez les herbivores.

La même explication hypothétique peut servir pour l'abondance plus grande des pentoses chez l'adulte (bœuf) que chez le jeune (veau).

Chez les divers animaux examinés, les organes se rangent toujours dans l'ordre de teneur en pentoses décroissante suivant : pancréas, foie, testicule, mamelle, cerveau, muscle, sang.

Le sang est extrêmement pauvre en ces substances; notamment le sang de chien n'en contient pas trace. Le fait que cette réaction des pentoses et de l'acide glucuronique est négative avec le sang nous paraît en contradiction avec la présence de l'acide glucuronique dans le sang, qui n'est du reste pas démontrée, mais seulement supposée pour expliquer les discordances entre les dosages du pouvoir réducteur et du pouvoir rotatoire du sang.

Bien que la présence des pentoses semble être liée principalement au genre d'alimentation, il ne s'en suit pas que ces substances doivent être considérées comme banales; elles sont localisées dans des organes hautement différenciés et semblent faire parties constituantes des matériaux nucléaires.

MM. P. SISLEY et F. GAY présentent une formule rectifiée de leur liqueur hydrotimétrique stable, formule qui avait été mal transcrite [voir *Bulletin* (1905), t. 33, 3^e série, p. 674].

La liqueur se prépare en dissolvant 14^{gr},6 d'acides gras de l'huile d'amandes douces récemment préparés (indice de saponification 19,2) dans 50^{cc},5 de soude caustique normale et étendant à un litre avec de l'alcool à 60°.

Les auteurs ont pu conserver pendant deux ans de la liqueur ainsi préparée sans qu'elle manifeste aucun changement de titre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 95. — Préparation de l'hydrogène au moyen du fer et de l'acide carbonique à froid et à la pression ordinaire ; par M. Albert BRUNO.

La réaction connue $\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{Fe} = \text{CO}^2\text{Fe} + \text{H}^2$, productrice d'hydrogène et de carbonate ferreux dans la formation spontanée de la rouille peut être accélérée suffisamment par des actions mécaniques pour devenir une préparation de gaz hydrogène.

1° Dans une bouteille en acier de 50 centimètres de haut et de 2^{lit},500 de capacité, on introduit 250 à 300 gr. d'éclats de silex, et du gaz carbonique qu'on fait barbotter à refus dans le liquide et dont on remplit l'espace libre. On bouche par un cône d'acier et on place la bouteille sur un appareil où elle fait environ 2000 tours à l'heure, autour d'un axe normal au sien pendant 36 à 40 heures ;

2° Dans les mêmes conditions, 10 gr. limaille de fonte ; 250 gr. morceaux de fonte ou d'acier ; 250 gr. d'eau ; plus, gaz carbonique à refus avec une agitation de 36 à 40 heures ;

Dans les deux cas le gaz extrait du récipient est de *l'hydrogène pur* sans acide carbonique. — Au bout de 20 heures, on a environ 2/3 d'hydrogène et 1/3 d'acide carbonique. — Il n'y a pas de changement notable de pression intérieure.

3° Dans un récipient de verre, on constate, outre la production d'hydrogène, l'absorption d'une partie du gaz carbonique par l'alcali venant de la désagrégation de la paroi et une diminution subséquente de la pression intérieure ;

L'agitation et la désagrégation mécaniques constituent donc un puissant moyen pour intensifier et mettre en évidence des réactions extrêmement lentes. Il est donc possible, facilement, sinon encore économiquement de préparer au moyen du gaz carbonique, produit de combustion, un combustible de haute valeur.

4° Une agitation comportant : 10 gr. limaille de fonte pure ; 250 gr. d'eau ; 250 gr. de limaille de fonte ; 4 cc. essence de

mirbane, dans le gaz carbonique donne la production d'aniline comme si l'on avait employé un acide fort.

L'hydrogène naissant dans ces conditions peut donc être utilisé dans les préparations par réduction de corps organiques.

Nous n'avons pas fait jusqu'ici d'essais avec le gaz carbonique sous pression.

N° 96. — Préparation des protoxydes alcalins; par M. E. RENGADE.

Malgré l'intérêt que semblait devoir présenter l'étude des protoxydes anhydres des métaux alcalins, correspondant aux hydrates normaux dont la potasse est le type, on n'avait pu jusqu'à présent préparer ces composés à l'état de pureté.

Davy avait obtenu, en chauffant le potassium ou le sodium avec les alcalis correspondants, des masses fondues qu'il regardait comme les protoxydes anhydres, et dont les densités, déterminées par Karsten (1) ont été reproduites dans les traités de chimie. En réalité, il est impossible d'obtenir ainsi les protoxydes cherchés, puisque inversement ceux-ci sont réduits très facilement par l'hydrogène en donnant de l'hydrate et, suivant la température, de l'hydrure ou du métal alcalin.

D'ailleurs, quand on essaie de faire réagir directement l'oxygène sur le sodium ou le potassium, il se produit une réaction très vive et l'on obtient, non pas le protoxyde, mais des oxydes supérieurs, bioxydes ou tétroxydes, cette tendance à la peroxydation étant encore plus marquée chez le rubidium et surtout chez le césium.

L'oxydation des métaux dissous dans l'ammoniac liquéfié semblerait au premier abord devoir conduire au résultat cherché, puisqu'on peut, de cette manière, faire réagir l'oxygène à basse température sur une solution homogène et aussi lentement qu'on le désire. Il n'en est rien cependant, et M. Joannis, dans ses belles recherches sur le potassammonium et le sodammonium (2), a montré que les premiers termes de l'oxydation étaient, pour le sodammonium, un oxyde aminoniacal complexe NH_2NaOH , et pour le potassium le bioxyde K_2O_2 . J'ai montré plus tard (3) que le rubidium et le

(1) KARSTEN, *Schweigger*, p. 419.

(2) JOANNIS, *C. R.*, t. 146, 1893, p. 1370; *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 7, 1906, p. 5.

(3) E. RENGADE, *C. R.*, t. 140, 1905, p. 1536; t. 142, 1906, p. 1533; *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 35, 1906, p. 769.

cæsium se comportent comme le potassium et que le premier oxyde obtenu dans l'oxydation des métaux aminoniums correspondants était encore un bioxyde.

Au cours d'une longue série de recherches sur la thermochimie des oxydes métalliques, Beketoff (1) fut conduit à préparer les protoxydes alcalins, mais ne put obtenir ces corps à l'état de pureté, ni même démontrer leur existence d'une façon suffisamment rigoureuse.

Il opérât, tantôt en chauffant au rouge, dans un creuset d'argent, le peroxyde alcalin avec le métal correspondant, et de la poudre d'argent qui facilitait la réduction du peroxyde; tantôt en oxydant le métal par le volume théorique d'oxygène et portant ensuite la masse au rouge. Dans le premier cas, l'oxyde obtenu était mélangé d'une forte proportion d'argent métallique (jusqu'à 60 0/0) et d'oxyde d'argent, celui-ci engagé probablement, d'après l'auteur, dans une combinaison mixte du type K-O-Ag; dans le second, l'oxyde était moins impur, mais on ne pouvait affirmer que la masse obtenue fût bien une combinaison définie. Il est même certain que Beketoff obtenait ainsi, à côté du protoxyde, du métal et du bioxyde, puisque, ainsi qu'on le verra plus loin, les protoxydes alcalins se décomposent avant le rouge en métal et oxyde supérieur, ce qui explique également l'attaque énergique des creusets employés et la présence d'argent dans la masse obtenue.

Il restait donc à démontrer l'existence des protoxydes alcalins en tant que composés définis, à les préparer à l'état de pureté et à en étudier les propriétés.

La méthode que j'ai imaginée dans ce but consiste à faire réagir sur le métal alcalin une quantité d'oxygène notablement plus faible que celle qui serait nécessaire pour le transformer en protoxyde. On se débarrasse de l'excès de métal en le sublimant dans le vide absolu, à des températures qui ne dépassent pas 250°. Comme les protoxydes sont solubles dans le métal correspondant, ils prennent durant la volatilisation lente de ce dernier la forme cristalline. On obtient donc de cette manière les protoxydes alcalins bien définis, parfaitement purs et cristallisés.

Cette méthode s'emploie, sauf de très légères variantes, pour préparer les protoxydes de cæsium, de rubidium, de potassium et

(1) BEKETOFF, *Bull. Acad. St-Petersb.*, nouvelle série, t. 3, 1894, p. 541; t. 4, 1899, p. 117 et 173; *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 37, 1882, p. 491; *Bull. Acad. St-Petersb.*, t. 32, 1887, p. 186; *Journ. Soc. ph. chim. Russe*, t. 19, 1887, 1, 57, *Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St-Petersb.*, t. 30, n° 2, 1882.

de sodium (1). On la réalise très simplement au moyen d'un tube de verre horizontal, dont une extrémité, étirée, est reliée à une trompe à mercure, et dont l'autre extrémité porte un ajutage latéral placé verticalement, permettant d'introduire le métal alcalin en le fondant dans un courant d'anhydride carbonique, suivant un procédé déjà indiqué (2). Il est avantageux, quand on opère avec le cæsium, d'introduire le métal dans une nacelle d'argent, enfermée préalablement dans le tube; au contraire, le rubidium, le potassium et le sodium s'oxydent mieux directement dans le tube de verre, sur lequel ils grimpent beaucoup moins facilement que le cæsium. Une fois le métal introduit, on ferme à la lampe l'ajutage latéral, on fait le vide dans le tube, puis on y laisse entrer peu à peu l'oxygène, de manière à oxyder lentement le métal alcalin en évitant l'incandescence. Avec le cæsium et le rubidium, l'oxydation se produit immédiatement à froid, même avec un gaz parfaitement sec, pourvu que le métal soit bien propre. Avec le potassium et surtout avec le sodium, il faut chauffer le métal un peu au-dessus de son point de fusion, puis donner quelques secousses au tube de manière à déchirer le voile d'oxyde qui s'est formé et mettre à nu la surface du métal, qui s'attaque alors régulièrement sans qu'il soit nécessaire de continuer à chauffer.

Quand on juge qu'une quantité suffisante du métal est oxydée, on fait le vide complet au moyen de la trompe, pour enlever les dernières traces de gaz restant, puis on scelle la partie effilée du tube. On a ainsi enfermé le métal incomplètement oxydé dans un tube vide d'air. On porte ensuite l'extrémité de ce tube où s'est faite l'oxydation à une température convenable, l'autre extrémité restant à l'air libre. On réalise facilement un chauffage très régulier au moyen de blocs prismatiques en fonte, percés parallèlement à leur axe horizontal de trous dans lesquels s'engagent les tubes, et chauffés sur un Bunsen ou sur un fourneau de Wiesnegg. La sublimation du cæsium et du rubidium s'opère en quelques heures à 150°. Pour le potassium et surtout pour le sodium, il est utile de chauffer un peu plus fort jusque vers 250°.

(1) Je n'ai pas étudié le lithium, qui est beaucoup moins volatil, et qui du reste se rapproche bien plus des alcalino-terreux que des alcalins, tant par ses propriétés physiques (points de fusion et d'ébullition comparativement bien plus élevés) que chimiques (affinité pour l'azote et pour l'hydrogène, chaleurs de formation des composés). On sait d'ailleurs que la combustion de ce métal dans l'oxygène donne du protoxyde ne contenant que des traces de bioxyde (DE FORCRAND, *C. R.*, t. 130, p. 1465; 1900).

(2) E. RENGADE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 769.

On obtient ainsi très facilement les protoxydes de cæsium et de rubidium en assez gros cristaux; ils sont en effet très solubles dans les métaux correspondants, avec lesquels ils donnent des liquides inodorés à éclat métallique rappelant un peu les métaux ammoniums.

Le potassium et surtout le sodium dissolvent beaucoup moins de protoxyde, sans perdre leur éclat et leur couleur blanche. Il faut donc si l'on veut préparer une quantité appréciable de ces protoxydes cristallisés, employer un très grand excès de métal. On obtient alors de petits cristaux transparents très nets avec le potassium, et avec le sodium des cristaux beaucoup plus petits.

L'analyse de ces protoxydes a été faite en les laissant s'hydrater lentement à l'air, puis les dissolvants dans l'acide chlorhydrique et pesant le chlorure alcalin évaporé à sec. On a d'autre part mesuré l'oxygène employé pour l'oxydation. On a ainsi trouvé :

Pour Cs_2O : Cs 0/0, 93,90 au lieu de 94,32 ; O 0/0, 5,76 et 5,64 au lieu de 5,68.

Pour Rb_2O : Rb 0/0, 91,34 au lieu de 91,44 ; O 0/0, 8,37 au lieu de 8,55 ;

Pour K_2O : K 0/0, 82,48 et 82,78 au lieu de 82,98 ; O 0/0 17,10 et 16,82 au lieu de 17,02 ;

Pour Na_2O : Na 0/0, 74,50 au lieu de 74,20 ; O 0/0, 25,36 au lieu de 25,80.

Ces protoxydes ne doivent pas être conservés dans le tube où s'est faite leur préparation. Si l'on abandonne, en effet, l'un de ces tubes à lui-même à la température ordinaire, on constate que le protoxyde qu'il contient ne tarde pas à changer d'aspect : l'oxyde de cæsium devient rapidement noir ; celui du rubidium se colore, bien que plus lentement, en rouge métallique ; celui de potassium devient peu à peu grisâtre (1). Ces changements de teinte sont dus à une absorption de vapeurs métalliques. En effet, les oxydes reprennent leur couleur primitive si on les chauffe pendant quelques instants à 100-120°, en même temps que se forme dans la partie froide du tube un sublimé très léger de métal alcalin, et ils se conservent indéfiniment sans altération si on les enferme dans des tubes scellés vides d'air et ne contenant pas de métal alcalin.

Cette absorption de métal est-elle due à la formation d'un sous-oxyde, ou simplement à une dissolution de la vapeur métallique dans l'oxyde ? Cette dernière hypothèse semble la plus vraisemblable quand on considère la facilité avec laquelle le métal absorbé

(1) Avec le protoxyde de sodium on n'observe pas de phénomène analogue.

est volatilisé par la chaleur : il suffit d'une température de 60-65° pour que le protoxyde de cæsium noirci reprenne sa couleur rouge (la volatilisation est, il est vrai très lente à cette température). Avec le rubidium, on peut chauffer encore moins, vers 40°. Si l'on admet l'existence d'un sous-oxyde il faut le supposer bien instable, puisqu'il se dissocie à une température à laquelle le métal lui-même n'a qu'une tension de vapeur insignifiante.

Il est intéressant de remarquer, dans ces expériences, la lenteur avec laquelle se diffusent les vapeurs des métaux alcalins. C'est ainsi que le noircissement du protoxyde de cæsium se produit tout d'abord et presque exclusivement vers l'extrémité de la nacelle qui est le plus proche de l'anneau de métal sublimé. De même, un étranglement du tube où se fait la distillation du métal, pour la préparation de l'oxyde, ralentit énormément cette distillation. Cette viscosité des vapeurs des métaux alcalins avait déjà été observée à propos du sodium par Wood (1). On voit que les vapeurs de potassium, de rubidium et de cæsium se comportent d'une manière analogue, bien qu'il est vrai à un moindre degré.

N° 97. — Propriétés des protoxydes alcalins; par E. RENGADE.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les protoxydes alcalins, préparés comme il vient d'être dit, se présentent en cristaux transparents, d'apparence octaédriques pour les oxydes de sodium, de potassium et de rubidium, et en aiguilles enchevêtrées pour l'oxyde de cæsium. Celui-ci est d'un rouge orangé vif, devenant plus foncé quand on le chauffe, et presque noir à 250°, tandis que dans l'air liquide il est jaune très pâle. Le protoxyde de rubidium est jaune pâle à la température ordinaire, jaune d'or à 200°. Le protoxyde de potassium, blanc à froid, est jaune à chaud. Celui de sodium est blanc même à chaud. La coloration augmente donc quand la température s'élève et aussi, d'un métal à l'autre, quand le poids atomique augmente. La densité croît également en même temps que le poids atomique : elle est de 2.25 pour Na_2O , 2.32 pour K_2O , 3.72 pour Rb_2O , 4.36 (2) pour Cs_2O . Ces densités ont été prises dans du toluène bien sec et rapportées à l'eau à 0°.

(1) Wood, *Philos. Magazine*, (6), t. 8, p. 293, 1904.

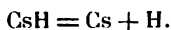
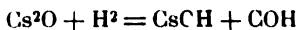
(2) Et non pas 4,78 comme je l'ai mentionné antérieurement par suite d'une erreur de calcul (*C. R.*, t. 144, p. 753, 1907).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Action de la chaleur. — Si l'on chauffe le protoxyde de cæsium jusque vers 350-400°, on le voit entrer en fusion, mais en même temps il se sublime une grande quantité de métal, et la nacelle d'argent est fortement attaquée. Le protoxyde est donc décomposé par la chaleur, au contact de l'argent, en métal et oxyde supérieur. Une nacelle de platine ou de verre donne les mêmes résultats. Cette décomposition ne peut être attribuée à la présence d'une trace d'humidité ou d'hydrate, car elle se produit avec un oxyde préparé à partir de cæsium distillé directement dans le vide dans la nacelle de platine où se fera l'expérience définitive.

Cette même décomposition par la chaleur se vérifie sur les autres protoxydes alcalins, à des températures voisines de 400°.

Action de l'hydrogène. — Les oxydes alcalins sont facilement réduits par l'hydrogène. C'est ainsi que ce gaz est absorbé par le protoxyde de cæsium dès la température de 160° environ. A 170-180° l'absorption est très rapide. Quand elle se ralentit, on élève peu à peu la température jusqu'à 280°, en maintenant l'hydrogène à la pression atmosphérique.

On obtient ainsi une masse blanche qui, chauffée dans le vide, laisse dégager la moitié de l'hydrogène précédemment absorbé, en même temps que se produit un abondant sublimé de cæsium. La réduction a donc donné naissance à un mélange équimoléculaire d'hydrate et d'hydruure de cæsium, ce dernier, comme l'a montré H. Moissan (1), se dissociant dans le vide au dessous de 300° :



La formation d'hydruure peut encore être démontrée en chauffant à une température un peu plus élevée, dans de l'hydrogène à la pression atmosphérique, le produit de la réduction : il se sublime alors sur le tube de verre de petites aiguilles microscopiques qui sont l'hydruure de cæsium.

Les autres protoxydes alcalins se comportent exactement de la même façon avec l'hydrogène.

Cette facile réduction avait déjà été observée par Beketoff (2), mais les impuretés des oxydes qu'il avait obtenus l'avaient conduit à des conclusions un peu différentes : Le protoxyde de cæsium

(1) H. MOISSAN, *C. R.*, t. 136, 1903, p. 588.

(2) BEKETOFF, *loc. cit.*

était réduit par l'hydrogène dès la température ordinaire, ce qui ne se produit pas avec l'oxyde pur. De plus, les quatre oxydes alcalins donnaient directement par l'hydrogène de l'hydrate et du métal, sans formation d'hydrure.

Action des halogènes. — Les halogènes réagissent sur les protoxydes à des températures peu élevées. Le fluor et le chlore ne réagissent pas à froid, mais produisent une incandescence vers 150-200°. L'iode très légèrement chauffé réagit avec un dégagement de chaleur considérable, sans mise en liberté d'oxygène. Le résidu, repris par l'eau et traité par un acide étendu, donne un précipité d'iode.

Action de l'oxygène. — L'oxygène bien sec ne réagit pas à froid sur les protoxydes. En chauffant, il est absorbé; c'est ainsi qu'il se combine au protoxyde de césium à 170° environ, mais en formant du premier coup le peroxyde Cs_2O_4 , et sans qu'il soit possible d'observer un arrêt dans l'absorption du gaz indiquant la production d'un oxyde intermédiaire.

Le soufre réagit avec incandescence lorsqu'on le chauffe avec les protoxydes, dans le vide, vers sa température de fusion. Il se forme un sulfure ou un polysulfure et un sulfate.

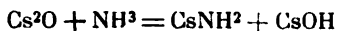
Le bore amorphe et le charbon de sucre ne paraissent pas réagir sur les protoxydes avant leur température de décomposition.

Action des corps composés. Eau. — L'eau réagit avec une extrême violence sur les protoxydes alcalins; il se produit une incandescence et le liquide est projeté en tous sens. L'alcool absolu agit plus lentement. Cependant il peut encore s'enflammer au contact du protoxyde de césium.

L'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfuré réagissent vivement avec incandescence sur le protoxyde de césium, le premier dès la température ordinaire, le second en chauffant très légèrement; il se produit dans ce dernier cas un mélange de sulfure et de sulfate, ce qui peut s'expliquer en remarquant que le sulfite qui aurait dû prendre naissance a été décomposé par la température élevée développée par la réaction.

La réaction la plus intéressante est donnée par l'ammoniac liquéfié. Ce corps se colore en bleu au contact du protoxyde de césium, à -50° , mais cette coloration bleue disparaît peu à peu en agitant, sans dégagement gazeux. Il ne reste bientôt plus, au bout de quelques minutes, qu'un résidu blanc, et une solution lim-

pide qui abandonne par évaporation des cristaux blancs reconnaissables pour de l'amidure de cæsium. Le protoxyde s'est scindé au contact de l'ammoniac en bioxyde et en cæsium métallique, soluble avec coloration bleue. Mais cette solution a réduit à son tour le bioxyde formé, en donnant, suivant une réaction déjà démontrée (1) un mélange d'hydrate et d'amidure. De sorte que tout se passe en définitive comme si le protoxyde se décomposait au contact de l'ammoniac en hydrate et amidure suivant l'équation :



Les protoxydes de rubidium et de potassium se comportent de même. Avec le protoxyde de sodium, la réaction est extrêmement lente, et exige plusieurs jours. On n'aperçoit par la coloration bleue du sodammonium.

Ces phénomènes expliquent pourquoi l'oxydation des métaux ammoniums ne peut pas donner les protoxydes, ceux-ci n'étant pas stables en présence d'ammoniac.

(Institut de chimie appliquée, laboratoire de 1^{re} année).

N° 98. — Colombium ou Niobium ; par M. NICOLARDOT.

Hatchett, en 1801, était occupé à ranger quelques minéraux dans le British Muséum, quand une substance fort pesante, de couleur foncée, attira son attention. Ce *fossile* ressemblait un peu à du fer chromaté. L'échantillon, peu considérable, était décrit ainsi dans le catalogue de Sir Hans Sloane : « *pierre noire, pesante, avec rayures dorées.* » Ce fossile lui avait été envoyé avec divers échantillons de fer par Winthrop de Massachussets.

Sa couleur était d'un gris brun foncé, son éclat vitreux et par endroit un peu métallique. Peu dur et très fragile, il fournissait après broyage une poudre d'un brun chocolat foncé, non attirable à l'aimant. A 18°3, sa densité était de 5,918.

Hatchett attaqua ce minéral en le fondant plusieurs fois avec de la potasse; le résidu était formé d'oxyde ferrique (1 partie). La solution alcaline, neutralisée par l'acide nitrique, laissait déposer des flocons blancs (3 parties) formés d'une substance nouvelle à caractère acide. Le savant Anglais démontra que cet acide différait de tous les acides connus, et qu'il était formé d'une combinaison de l'oxygène avec un élément nouveau. Il ne put pas isoler le

(1) RENGADE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 769; 1903.

métal; mais il établit qu'il était susceptible de se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène. Ces divers oxydes se distinguaient par leur couleur et par leur manière de se comporter avec les acides. Hatchett indiqua très nettement quelles étaient les propriétés de l'oxyde supérieur, et avec beaucoup de circonspection, il nomma ce corps nouveau qu'il hésitait à considérer comme un corps simple *colombium*, après avoir pris l'avis de ses collègues : « Considering, therefore, that the metal which has been examined is to very different from those hitherto discovered, it appeared proper that it should be distinguished by a peculiar name; and having consulted with several of the eminent and ingenious chemists of this country, I have been induced to give it the name of *Columbium*. »

Hatchett était un des savants les plus connus à cette époque et voici en quels termes en parle un correspondant des *Annales de chimie* (1) en 1800.

« Le chimiste anglais, sans contredit le plus travailleur est Charles Hatchett, dont on connaît un très bon mémoire *Sur le molybdate de plomb de Carinthie*. La carrière chimique a été ouverte en quelque manière sous des auspices honorables qui sont propres à caractériser son amour pour cette science. Son père, sellier du roi d'Angleterre, qui n'aime point la chimie et qui craignait que sa culture n'écartât son fils de la carrière des honneurs dans laquelle il voulait le pousser, lui avait offert 3000 livres sterling de rente et une place de membre du parlement, s'il voulait renoncer à la chimie. Charles Hatchett a préféré l'étude de la chimie, et il a trouvé les moyens d'en continuer la culture. L'analyse des minéraux est ce qui l'occupe et ce qui lui plaît le plus; il y est très fort; on peut compter sur ses expériences. Quelques heures de travail dans son laboratoire suffisent pour ses jouissances et pour son instruction, ce n'est pas là, à beaucoup près, le genre de travail continu que nous connaissons parmi les chimistes français. » En trouvant le colombium, peu de temps après, en 1801, Hatchett confirmait les dires du correspondant des *Annales de Chimie*.

L'année suivante, Ekeberg découvrait le tantale, dont les propriétés chimiques étaient identiques. Aussi quelques doutes furent-ils émis sur l'existence distincte de deux corps aussi semblables, et Wollaston (2) crut devoir étudier à nouveau la question : « Peu de

(1) *Ann. de Ch.*, 1^{re} série, t. 32, p. 231, an VIII, 1800.

(2) Sur l'identité du colombium et du tantalum, par M. William Hyde Wollaston (*Ann. de Ch.*, 1^{re} série, t. 67, p. 87, 1810).

temps après la découverte du colombium par M. Hatchett en 1801, M. Ekeberg découvrit en Suède une autre substance métallique différente de toutes celles qu'il connaissait alors, et décrivit les propriétés qui pouvaient servir à la faire distinguer des métaux qui lui ressemblaient le plus. Mais bien que cette substance eut retenu le nom de tantale, les chimistes avaient conservé quelques doutes sur la différence de nature des substances décrites par les deux auteurs, et on regrettait que ces deux chimistes, qui étaient les plus propres à lever toute incertitude, n'eussent pas eu la possibilité de comparer les minéraux sur lesquels ils avaient respectivement opéré, ainsi que les produits de leurs analyses respectives.

« Ayant dernièrement reçu quelques échantillons des deux minéraux de Suède, nommés tantalite et yttrotantalite qui contiennent le tantale, dont je désirais vivement comparer les propriétés avec celles du colombium, je fus mis à portée d'exécuter ce dessein, par M. Hatchett, qui me remit très obligeamment la quantité d'oxyde de ce dernier métal qui restait en sa possession.

« Mes premières épreuves me présentèrent dans ces deux substances une ressemblance assez grande pour me déterminer à faire tous mes efforts pour me procurer une nouvelle quantité de colombium, et sur la demande que j'en fis aux conservateurs du Muséum britannique, j'obtins la permission de détacher quelques grains de l'échantillon même qu'avait analysé M. Hatchett. »

Wollaston, dans son étude des différents minerais, observe que les acides colombique et tantaique ont exactement les mêmes propriétés, et que leurs minerais, identiques en tous points, diffèrent seulement de densité (colombite 5,8 à 5,9; tantalite 7,8 à 7,9).

« La seule circonstance chimique qui puisse servir à rendre raison de ces différences est l'état d'oxydation que je n'ai pu apprécier dans mes expériences; mais elles peuvent aussi provenir en partie des cavités existantes dans la masse du colombite, et en partie de l'état ou du mode d'aggrégation. »

Wollaston concluait à l'identité des deux éléments, et il proposait, en conséquence, de nommer cet élément *colombium*, parce que, disait-il, *Hatchett a la priorité de la découverte*. L'opinion de Wollaston fut confirmée en 1817 par les travaux de Léonhard et Vogel (1).

En 1822, Berzélius publia de longues recherches sur les tan-

(1) KÖNIGL. Acad. der Wissen, Vienne, 1817.

talites de Suède, et il conservait à l'acide qu'il en extrayait le nom de *tantale* ou *tantalium*, donné par son compatriote Ekeberg. La découverte d'Hatchett commençait à tomber dans l'oubli.

Les propriétés attribuées par Berzélius à l'acide retiré des minéraux de Suède et de Finlande diffèrent très peu des propriétés de l'acide tantalique, parce que dans ces minéraux le tantale prédomine; les résultats publiés étaient, par suite, assez concordants. Un léger doute sur l'identité du tantale et du colombium commença à s'élever après que Wœhler (1) eut publié les recherches sur le *pyrochlore*, qui ne renferme pas de tantale et qui est constitué par une combinaison des acides colombique et titanique. Wœhler considéra cet acide comme une modification isomérique de l'acide tantalique. Quelques années plus tard, Th. Thomson retira des colombites un acide tantalique, dont la densité était inférieure à celle de l'acide provenant des tantalites de Finlande et de Fahlun. Ces nouveaux faits et l'observation antérieure de Wollaston attirèrent de nouveau l'attention des savants. Henri Rose fut alors conduit à étudier de plus près ces matériaux et, de 1844 à 1862, il publia aux *Annales de Poggendorff* la longue série de recherches, qui l'amènèrent à distinguer trois acides :

Acide tantalique (tantalites de Suède et de Finlande).

Acide niobique } mélangés dans les colombites d'Amérique et
Acide pélopie } de Bavière.

L'acide *niobique* fournissait un chlorure blanc et l'acide *pélopie* un chlorure jaune. Les noms de ces nouveaux corps se rattachaient à la famille mythologique de Tantale. (Niobé fille de Tantale, Pelops son frere).

L'existence du pélopie fut de courte durée, Rose ayant remarqué que l'acide extrait du premier chlorure pouvait donner naissance au second et réciproquement. Il appela en conséquence ces deux derniers acides : acides *niobique* et *hyponiobique*; mais, comme il était impossible de passer d'un oxyde à l'autre, par oxydation ou par réduction, Rose fut obligé de revenir à l'idée qu'ils appartenaient à deux métaux différents :

« L'acide hyponiobique et l'acide niobique ne se comportent du reste, sous aucun rapport, comme deux degrés d'oxydation d'un même métal; ils se comportent plutôt comme les oxydes de deux métaux différents. »

(1) *Pogg. Ann.*, t. 48, p. 43, 1838.

Rose montra en outre que l'acide retiré du pyrochlore par Wœhler était de l'acide niobique, et en relatant ces essais dans son rapport de 1845, Berzélius s'exprime ainsi : « L'on peut dire la même chose à l'égard du colombium de M. Hatchett, dont le caractère principal consiste dans la propriété de son oxyde de produire une combinaison bleue en présence du zinc et d'un acide. C'est cette circonstance qui m'a toujours empêché de confondre son colombium avec le tantale bien que M. Wollaston ait essayé de prouver son identité avec le tantale d'Ekeberg. »

En 1864, Marignac expliqua la cause des singularités observées par Rose, et il montra que l'acide niobique de ce savant n'était pas autre chose qu'un mélange des acides niobique et tantalique. L'acide hyponiobique, obtenu en décomposant par l'eau le chlorure blanc, était au contraire de l'acide niobique pur. Les travaux du savant genevois mirent aussi en évidence la grande difficulté que l'on rencontre dans la séparation des acides niobique et tantalique, quand ils sont mélangés d'acide titanique; ils permirent en outre d'expliquer l'erreur de Rose qui croyait avoir découvert le *pélopium*, et de comprendre dans quelles nouvelles erreurs deux savants du plus grand mérite ont pu tomber.

Hermann (1) fit savoir, en 1846, qu'il avait trouvé un nouveau métal dans un minéral provenant des montagnes qui entourent le lac Ilmen. Il nomma le minéral *yttroilménite* et le métal *ilménium*.

Berzélius (2), qui avait accepté sans difficulté l'existence du pélopium, fit moins bon accueil à l'ilménium : « Quand on passe en revue les données peu nombreuses de M. Hermann sur son nouveau métal, l'on trouve qu'elles s'accordent tellement avec ce que nous connaissons des trois métaux de la famille du tantale que nous avons appris à distinguer, qu'on ne conçoit pas comment il n'a pas cru plutôt avoir affaire à un mélange de tous les trois qu'à un métal nouveau, qui n'est ni l'un ni l'autre de ceux que nous connaissons. Jusqu'à nouvel ordre, nous abandonnerons donc ce nouveau venu à son sort, et nous n'entrerons pas ici dans plus de détails. » Hermann parut abandonner son idée, quand Marignac eut montré que les acides niobique et tantalique mélangés d'acide titanique ne pouvaient que très difficilement être séparés les uns des autres et que l'acide ilménique n'était qu'un mélange de ces trois acides. Il aurait donc été inutile de signaler l'existence éphémère de ce métal, si Hermann n'avait pas publié un nouveau

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 38, p. 91 et 119, 1846.

(2) *Rapp. annuel. Trad. Plantamour*, t. 8, p. 59, 1848.

et long mémoire, où il maintenait l'existence de *l'ilménium*. Marignac, par de nouvelles recherches, établit définitivement l'erreur d'Hermann.

Dans l'intervalle, Hermann (1) lui-même avait montré que le *dianium*, dont l'existence avait été annoncée en 1860 par de Kobell, n'était pas un élément nouveau, mais un mélange d'acides, où prédominait l'acide colombique (niobique). L'acide *euxénique* ou *euxénitique* de Nordenskiöld eut le même sort.

Grâce aux travaux d'Henri Rose et surtout à ceux de Marignac, le niobium était nettement caractérisé et identifié avec le colombium d'Hatchett; mais à cause de la grande autorité de leurs noms, le nouveau métal, découvert par Hatchett, fut appelé *niobium* en Europe.

Seuls, les Américains reconnurent la priorité d'Hatchett et l'un d'eux, M. Laurence Smith (2), protesta, en 1877, contre l'injustice commise à l'égard du chimiste anglais :

« Tous les chimistes et les minéralogistes américains appellent habituellement *colombium* le métal désigné en Angleterre et sur le continent sous le nom de *niobium*.

« Les premiers font une chose éminemment juste, puisque le colombium fut découvert et caractérisé quarante cinq ans avant qu'on l'eût nommé niobium. »

Enfin M. Smith ajoute que les plus beaux cristaux proviennent précisément de l'Amérique et de Colombie. Il y trouve un argument nouveau pour maintenir le nom de colombium.

Ce dernier argument nous paraît de bien faible valeur; il nous semble qu'une autre raison de reconnaître la priorité d'Hatchett se trouve dans l'hommage que ce savant et les savants consultés par lui (and having consulted with several of the eminent and ingenious chemists of this country) ont voulu rendre à Christophe Colomb (3).

Les contemporains d'Hatchett ne s'étaient pas mépris sur l'intention de ce savant ainsi que le montrent les documents suivants.

Extrait (4) d'une lettre de M. Chenevix, chimiste de Londres, au citoyen Vauquelin. — « Monsieur Hatchett, savant chimiste d'Angleterre, a découvert dans une fossile venant de Massachussets en Amérique, un nouveau métal auquel il a reconnu des propriétés qui n'appartiennent à aucun des métaux connus... M. Hatchett a

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, nouv. série, t. 2, p. 108, 1870; t. 3 p. 373, 1871; t. 4, p. 178, 1871.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. 42, p. 253, 1877.

(3) Columbus en langue anglaise.

(4) *Ann. de Ch.*, 1^{re} série, t. 41, p. 194, an X, 1802.

donné à ce métal le nom de *colombium*, par reconnaissance pour Christophe Colomb. »

Plus tard Vauquelin (1) parle en ces termes de la découverte d'Hatchett :

« M. Hatchett regrette que la pénurie de matières ne lui ait pas permis de la soumettre à un plus grand nombre d'expériences et d'agir sur de plus grandes quantités. Néanmoins étant persuadé que celles qu'il a rapportées dans son mémoire suffisent pour prouver que c'est une substance métallique, particulière, ne ressemblant à aucune de celles qui sont connues, il l'a désigné par le nom de *colombium* en l'honneur de Christophe Colomb, qui a découvert l'Amérique. »

Et, par une double ironie du sort, le nom de ce navigateur de génie n'était point attaché au continent qu'il avait découvert, ni à l'élément nouveau trouvé pour la première fois dans un minerai américain. Ne convient-il pas d'appeler *colombium* l'élément découvert et connu sous ce nom quarante-cinq ans avant d'être nommé niobium ?

N° 104. — Glucinium ou Béryllium ; par M. NICOLARDOT.

Dans un mémoire (2), sur l'aigue-marine ou béril, lu à l'Institut, le 26 pluviôse an VI, Vauquelin annonçait la découverte d'une terre nouvelle dans cette pierre. Le savant chimiste avait été conduit à analyser ce minéral sur les conseils d'Haüy, qui « ayant trouvé une conformité parfaite entre la structure, la dureté et la pesanteur du béril et de l'émeraude, l'engagea à comparer aussi ces deux pierres par les moyens chimiques pour savoir si elles étaient composées des mêmes principes et dans des proportions semblables ». Vauquelin, après avoir découvert le chrome dans la mine de plomb rouge de Sibérie, l'avait retrouvé dans l'émeraude, et on conçoit très bien que Haüy lui ait demandé de s'assurer si le chrome n'existait pas aussi dans l'aigue-marine, tant de fois analysée.

Vauquelin, avec beaucoup de raison, réhabilite au début de son mémoire, l'analyse dédaignée, même au moment où la chimie commençait à se développer, alors que de tous côtés on découvrait des éléments nouveaux, et, ce qui est mieux encore, des analogies

(1) *Ann. de Ch.*, 1^{re} série, t. 44, p. 174, an XI, 1803.

(2) *Ann. de chimie*, 1^{re} série, t. 26, p. 155-177, 1798.

nouvelles entre les corps connus. Déjà, à cette époque, on aimait mieux philosopher.

« L'analyse des minéraux, surtout, est une de ces opérations auxquelles on attache communément peu d'importance et que les chimistes du premier ordre renvoient, comme indignes de leurs soins, à la manipulation de leurs élèves.

« Je sais bien que la plupart des analyses fournissent des résultats peu importants, qui ne dédommagent pas des peines et du temps qu'on emploie pour les obtenir.

« Je sais aussi qu'elles n'offrent pas une perspective aussi brillante, et ne promettent pas des données aussi générales qu'un plan de travail qu'on s'est formé sur quelques points de la chimie. Mais je ne crois pas cependant que ce genre de travail, qui a aussi ses difficultés, qui exige, pour être conduit avec succès, une certaine somme de raisonnement, et surtout une connaissance exacte des corps, mérite si peu de fixer l'attention des chimistes philosophes; car ils doivent se rappeler qu'il leur a fourni des bases solides pour établir leurs théories, et des matières nouvelles pour exercer leur génie.

« C'est ainsi que Bergmann, dont l'esprit actif ne pouvait pas s'assujettir aux détails de l'expérience, a commis tant de fautes en confiant ses travaux à de jeunes élèves, qui n'avaient pas encore l'habitude de distinguer les corps nouveaux de ceux qui étaient déjà connus.

« L'analyse du béril, déjà faite par Bindheim, sera une preuve de ce que j'avance ici; il est composé, suivant lui, de silice 64, d'alumine 27, de chaux 8, de fer, 2 ».

Pour analyser le béril, Vauquelin le fit fondre avec de la potasse caustique et reprit par l'acide chlorhydrique le produit de la fusion. Après avoir éliminé la silice par évaporation à sec, il traita la liqueur acide par du carbonate de potasse et, par la potasse, le précipité ainsi obtenu. Il resta une portion insoluble, que Vauquelin reprit par l'acide nitrique et où il retrouva la terre nouvelle. Elle se trouvait mélangée avec du fer, qu'il sépara en partie par le sulfure de potassium, puis complètement par simple dilution, grâce à la présence d'un peu de sulfate alcalin. Celui-ci produisit la précipitation totale du fer à l'état de sulfate d'oxyde ferrique condensé (1) en présence du nitrate de la terre inconnue qui ne se polymérisait pas les mêmes conditions. Vauquelin n'avait d'ailleurs obtenu ainsi qu'une partie de l'élément nouveau contenu dans

(2) NICOLARDOT, *Ann. de Ch. et Phys.*, 8^e série, t. 16, p. 334, 1905.

l'aigue-marine. Il précipita la solution nitrique par le carbonate de potasse et obtint « 12 parties d'une terre blanche, douce sous les doigts et qui se dissolvait avec effervescence dans les acides.

« Les 12 parties de terre, unies à l'acide carbonique, mises avec l'acide sulfurique, s'y sont dissoutes complètement avec effervescence; la dissolution avait une saveur *très sucrée* au commencement et astringente à la fin. La dissolution abandonnée jusqu'au lendemain donna des cristaux irréguliers, mais très solides et *sucrés* comme la dissolution qui les avait formés. »

C'est en vain que Vauquelin essaya de préparer de l'alun avec ce sulfate. La terre était bien différente de l'alumine; ses solutions et ses sels étaient sucrés, son sulfate ne se combinait pas au sulfate de potasse pour former un alun. A ces caractères, Vauquelin en ajouta d'autres tirés de l'action du carbonate d'ammoniaque, du ferro-yanure de potassium, du phosphate de sodium, etc. L'individualité de la terre nouvelle était très nettement établie.

On serait tenté de croire d'après l'histoire du Colombium, à notre époque où l'on voit des noms nouveaux attribués à des éléments non encore isolés, dont l'existence est parfois douteuse ou qui ne se distinguent des corps simples connus que par quelques qualités purement physiques, que Vauquelin usa aussitôt de son droit d'inventeur, et nomma la terre nouvelle. Rien de semblable.

« Je n'ai pas cru devoir donner de nom à cette terre; j'attendrai que ses propriétés me soient mieux connues; d'ailleurs, je suis bien aise d'avoir sur cela l'avis de mes confrères. »

C'était d'ailleurs l'habitude de Vauquelin; après avoir lu à l'Institut une note (1) sur une nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie, le 11 brumaire an VI, ce n'est que quelques mois après, dans un second mémoire, qu'il l'appela *chrome*.

« C'est d'après ces propriétés que je propose, sur *l'avis des cit. Fourcroy et Hauy*, d'appeler ce métal *chrome*, qui signifie couleur, parce qu'effectivement toutes ses combinaisons sont plus ou moins colorées; j'avoue, qu'à la vérité, cette dénomination ne convient pas au métal lui-même, puisqu'il n'a pas de couleur très particulière, et que, d'ailleurs, chaque métal a la sienne plus ou moins différente; au surplus, *je ne tiens pas plus à ce nom qu'à un autre qu'on voudra lui donner*, pourvu qu'il soit l'expression de quelques-unes de ses propriétés les plus saillantes et les plus caractéristiques. »

(1) *Ann. de Ch.*, 1^{re} série, t. 25, p. 21, 1798.

Vauquelin ayant laissé à ses collègues le soin de nommer la terre nouvelle, ceux-ci l'appellèrent *glucine* pour les raisons suivantes :

« La propriété la plus caractéristique de cette terre, confirmée par les dernières expériences de notre collègue, étant de former des sels d'une saveur sucrée, nous proposons de l'appeller **Glucine**, de γλυκύς, *doux*, γλυκὺν, *vin doux*, γλυκαίω, *rendre doux*. Cette dénomination sera assez signifiante pour aider la mémoire; elle ne prendra pas dans son étymologie un sens trop strictement déterminé; elle ne présentera pas d'idées faussement exclusives, comme celles que l'on tire du nom de la pierre qui a fourni le premier échantillon de la nouvelle substance, du nom du premier village où elle a été rencontrée, etc., etc. Ce sont là, à ce qui nous semble, les vrais principes pour avancer la science et en faciliter l'étude par la nomenclature.

Cette note terminait le mémoire de Vauquelin; elle était l'œuvre des rédacteurs des *Annales*, qui étaient alors les citoyens Guyton, Monge, Berthollet, Fourcroy, Adet, Hassenfratz, Séguin, Vauquelin, C. A. Prieur, Chaptal et Van Mons.

En cela, ils restaient fidèles aux principes admis par les fondateurs de la nouvelle nomenclature chimique, si bien exposés par Lavoisier dans l'assemblée publique de l'Académie royale des Sciences, le 18 avril 1787. « Nous avons fait en sorte d'exprimer par ces nouveaux noms la propriété la plus générale, la plus caractéristique du corps qu'ils désignaient. Nous y avons trouvé deux avantages; le premier de soulager la mémoire des commençants, qui retiennent difficilement un mot nouveau, lorsqu'il est absolument vide de sens; le second de les accoutumer de bonne heure à n'admettre aucun mot sans y attacher aucune idée. »

Dans un second mémoire, Vauquelin ne se prononce pas sur le nom attribué par ses confrères à la terre du béril. Il confirme ses premières recherches, caractérise nettement la nouvelle terre et insiste tout particulièrement sur la saveur sucrée, puis légèrement astringente de la *terre du béril* comme il continue à l'appeler. Vauquelin fut bientôt appelé à étudier de nouveau l'émeraude et à se servir alors du mot de *glucine*. Mais c'est dans deux autres de ses mémoires, l'un sur l'agustine, l'autre sur la gadolinite que l'on peut voir quelle était, à cette époque, l'opinion en Europe sur le procédé adopté par les auteurs de la nouvelle nomenclature, pour nommer les éléments nouveaux et, surtout, quel était sur ce point le sentiment de Vauquelin lui-même.

Dans une lettre de M. Trommsdorff au citoyen Van Mons, datée

d'Erfurt, 24 janvier 1800, et dont un extrait fut publié aux *Annales de Chimie* (1), ce chimiste annonce qu'il a analysé un minéral trouvé dix ans auparavant dans les mines de Georgien-Stadt et appelé béril à cause de sa ressemblance avec ce fossile. Il espérait y retrouver la glucine, et il y rencontra une terre nouvelle ou différentes de toutes celles connues jusqu'ici.

Entre autres caractères, elle possédait celui de s'unir aux acides pour former des sels sans saveur. Il terminait ainsi :

« Les autres caractères, ainsi que mon procédé d'analyse seront détaillés dans la première partie du 8^e volume de mon journal, qui sera, en général, riche en articles intéressants. J'ai donné à cette nouvelle terre le nom d'*agustine*, de sa propriété de former, avec les acides, des sels sans saveur. »

Malgré l'enthousiasme avec lequel Trommsdorff signala et nomma la terre nouvelle qu'il avait cru trouver dans le faux béril de Saxe, l'*agustine* ou *agustite* n'eût pas une longue existence. Karsten envoya un échantillon de ce minéral à Vauquelin, en l'invitant à en répéter l'analyse. Ce savant, secondé par Tassaert, chimiste prussien, étudiant à l'Ecole des mines, ne trouva que du phosphate de chaux avec un peu de silice, d'alumine et de fer. L'étude cristallographique d'Hauy montra que le minéral ressemblait à l'apatite. « La prétendue agustine n'est autre chose que du phosphate de chaux », conclut alors Vauquelin (2).

L'existence éphémère de l'*agustine* prouve nettement qu'à l'époque de la découverte d'une terre nouvelle dans le béril, le nom de glucine était accepté en France et à l'étranger, puisqu'à l'étranger on se hâtait de nommer, de manière analogue, les éléments qui paraissaient nouveaux,

Vauquelin s'est donc toujours servi du nom de glucine après ses deux premiers mémoires. On a pu le lire dans les mémoires sur l'émeraude et sur l'*agustine*; mais il y a plus. Le savant chimiste termine son mémoire sur la gadolinite (3) en rappelant les découvertes de nombreuses terres nouvelles et ajoute.

« Ces terres vont augmenter singulièrement le nombre des combinaisons salines déjà très considérables, et fourniront aux chimistes une foule de propriétés nouvelles à étudier; il est à désirer qu'ils en trouvent quelques unes d'utiles aux arts, pour que ces découvertes ne restent point stériles; il serait à désirer aussi,

(1) *Ann. de Ch.*, 1^{re} série, t. 34, p. 133, 30 germinal an VIII, 1800.

(2) *Ann. de Ch.*, t. 68, p. 137, 30 vendémiaire an XII, 1801.

(3) *Ann. de Ch.*, t. 36, p. 143, 30 vendémiaire an IX, 1801.

lorsque les propriétés de cette terre nouvelle seront mieux connues, que des *chimistes* voulussent bien se donner la peine de changer le nom d'*yttria* qu'elle porte, et qui est tiré de celui d'*Ytterby*, où on l'a trouvé, pour lui en donner un autre puisé dans quelqu'une de ses propriétés essentielles. »

Il n'est pas possible d'être plus logique, ni plus tenace. L'appel de Vauquelin ne fut cependant pas entendu; bien mieux, on substitua peu à peu le nom de beryllium à celui de glucinium dans les pays de langue allemande. Et il semble que Klaproth contribua le plus à accréditer cette nouvelle désignation : dans son dictionnaire de chimie, il dit que les sels à base d'*yttria* étant sucrés, la saveur sucrée ne pourrait pas servir de caractère générique. Le chimiste de Berlin soulignait ainsi une insinuation très légère d'Ekeberg (le mot de réclamation serait ici trop fort), qui se trouve en tête d'un mémoire (1) sur le tantale, métal dont la découverte produisit, comme nous l'avons montré, ici même, l'éclipse du colombium.

Dans le reste du mémoire, Ekeberg n'emploie jamais le nom de glucine, mais celui de terre du béril (Berillerde).

« Beinahe zur nämlichen Zeit, wie bei uns die Yttererde entdeckt ward, ward in Frankreich, vom Hrn Vauquelin, eine eigenthümliche Erde im Smaragde und Berylle gefunden, welche unter anderen ausgezeichneten Merkmalen auch das besatz süsse Auflösungen zu bilden. Da sie in diesen und gewissen andern Fällen der Yttererde ähnlich war, schien der Verdacht natürlich dass beide Erdarten, bei näherer Untersuchung auf eine nämliche mögten heruntergebracht werden können. »

Un tel argument paraît bien insuffisant pour faire abandonner le choix des rédacteurs des *Annales de Chimie*, choix auquel s'est rallié si nettement Vauquelin, comme nous venons de le voir. Car si à l'époque où Vauquelin trouvait la glucine, la nouvelle de la découverte et des propriétés de l'*yttria* n'étaient pas encore parvenue aux rédacteurs des *Annales*, ils n'ignoraient certes pas que les sels de plomb étaient sucrés; et cependant ils crurent, avec juste raison, devoir appeler, glucine, la terre isolée par Vauquelin,

(1) *Ann. de Crell.*, 1803, 1^{er} vol., p. 3.

Presque au même moment où nous découvrons la terre d'*yttria*, M. Vauquelin trouvait en France, une terre particulière dans l'émeraude et le béril, qui possédait, entre autres propriétés, celle de fournir des dissolutions sucrées. Comme en cela et sur d'autres points, elle ressemblait à la terre d'*yttria*, il nous a paru tout naturel de voir si ces deux terres n'étaient pas une seule et même terre.

parce que le goût sucré de ses sels avait permis tout de suite à ce savant de le distinguer des sels âpres et astringents de l'alumine.

L'emploi du mot béryllium ne procure même pas l'avantage de fournir un symbole plus court. On sait en effet qu'un semblable avantage a conduit à adopter définitivement la lettre N pour symbole de l'azote, alors que les rédacteurs de la nouvelle nomenclature avait toujours protesté contre l'expression de *nitrogène* créée par Chaptal.

Il nous paraît donc de toute justice que le nom de glucine (glucinium) soit universellement adopté pour désigner l'oxyde isolé par Vauquelin, et que le symbole du glucinium soit Gl.

**N° 100.— Sur la composition du sulfure de zinc industriel;
par M. Ch. COFFIGNIER.**

On produit industriellement, comme couleur blanche, un sulfure de zinc obtenu en dissolvant le zinc dans la soude caustique et en précipitant la solution de zincate de sodium formée par une solution de sulfure de sodium.

Ce sulfure de zinc est une poudre très blanche, extrêmement fine et à grand pouvoir couvrant.

J'ai pensé que l'on pouvait appliquer à l'analyse de ce produit la méthode que j'ai précédemment indiquée pour l'analyse des lithopones (1) et voici les résultats obtenus sur deux échantillons différents :

	a.	b.
Humidité	1.54	1.56
Extrait aqueux	1.04	1.08
ZnS	94.96	95.20
$\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	2.02	1.71
	99.56	99.55

Les résultats paraissent donc très acceptables. Mais si on les contrôle, par dosage du soufre, ils ne le sont plus du tout. Voici, en effet, les quantités de soufre dosées dans chacun des deux échantillons :

	a.	b.
Soufre	26.87	26.65

Il faut donc admettre qu'en dehors du zinc combiné à ces quan-

tités de soufre, il en existe à l'état d'oxyde; mais que cet oxyde se présente à deux états, en quantités différentes, la plus faible partie seulement étant soluble dans l'acide acétique faible.

Le résultat global de l'analyse peut donc être résumé ainsi :

	a.	b.
Zinc.....	64.80	64.37
Soufre.....	26.87	26.65
Zinc combiné au soufre.....	54.57	54.13
Sulfure de zinc.....	81.44	80.78
Oxyde de zinc soluble dans l'ac. acétique faible.....	1.60	1.24
Oxyde de zinc insoluble dans l'ac. acétique faible.....	11.15	12.52

Le sulfure de zinc industriel est séché et chauffé à température peu élevée. Or, M. Villiers a montré (1) que le sulfure de zinc hydraté donnait, à 150°, $4\text{ZnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$. En admettant cet hydrate dans le sulfure de zinc industriel, on arrive à assigner à la nouvelle couleur blanche la composition suivante :

	a.	b.
ZnS.....	81.44	80.78
ZnO soluble dans l'ac. acétique faible.....	1.60	1.24
ZnO insoluble dans l'ac. acé- tique faible.....	11.15	11.52
Humidité.....	1.54	1.56
Extrait aqueux.....	1.04	1.08
Eau combinée au sulfure de zinc	3.78	3.74
	100.55	99.92

L'écart assez grand constaté entre les analyses de deux types différents peut s'expliquer par ce fait qu'il est impossible d'affirmer, *a priori*, que l'hydrate de sulfure de zinc est bien $4\text{ZnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

N° 101. — Constantes thermochimiques dans la série de l'atropine et de la cocaïne; par M. H. GAUDECHON.

Les travaux de Einhorn, Ladenburg, Merling et surtout ceux plus récents de Wilstätter ont montré que la cocaïne, l'ecgenine,

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, p. 257.

la benzoylecgonine, la tropine et l'atropine présentaient certaines relations dans leur constitution chimique.

Il était intéressant de comparer entre elles les énergies mises en jeu dans la formation de ces divers composés à partir des éléments constituants. Cette étude fait l'objet du présent travail.

Les produits examinés proviennent des maisons Kahlbaum et Merck. Leur composition a été vérifiée. J'en ai déterminé les chaleurs de combustion dans la bombe calorimétrique de M. Berthelot, suivant la méthode adoptée par lui, pour en déduire les chaleurs de formation à partir des éléments.

Voici les résultats obtenus :

Atropine $C^{17}H^{23}NO^3$ 289

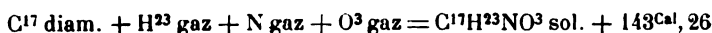
Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	70.42	70.50
H.....	8.04	7.83
N.....	4.75	4.83

Chaleur de combustion de 1 gr. à volume constant (moyenne
de 3 déterminations)..... ^{cal} 7790,00

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant ^{Cal} 2251,31
— à pression constante..... 2253,51

Chaleur de formation :



Tropine $C^{18}H^{15}NO$:

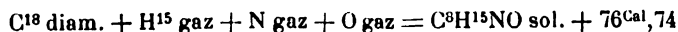
Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	68.19	68.08
H.....	11.00	10.63
N.....	9.76	9.92

Chaleur de combustion de 1 gr. à volume constant (moyenne
de 2 déterminations)..... ^{cal} 8465,3

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..... ^{Cal} 1173,6
— à pression constante..... 1195,24

Chaleur de formation :



Ecgonine hydratée cristallisée $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$:

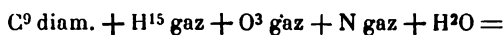
Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	53.1	53.2
H.....	8.6	8.37
N.....	6.95	6.89

Chaleur de combustion de 1 gr. à volume constant (moyenne de 2 déterminations)..... 5883,3

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..... 1194,3^{Cal}
— à pression constante..... 1195,3

Chaleur de formation ;



$C^{16}H^{15}NO^3H^2O$ crist. + 170^{Cal},96 + ϵ = chaleur d'hydratation

Benzoylecgonine $C^{16}H^{19}NO^4$:

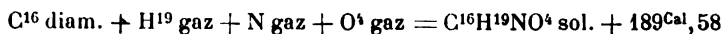
Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	66.10	66.43
H.....	»	6.57
N.....	4.83	4.84

Chaleur de combustion de 1 gr. à volume constant (moyenne de 2 déterminations).... 6830,0^{cal}

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.. 1973,9^{Cal}
— à pression constante..... 1974,93

Chaleur de formation :



Cocaïne $C^{17}H^{21}NO^4$:

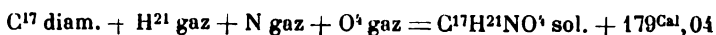
Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	67.3	67.32
H.....	7.1	6.93
N.....	4.54	4.62

Chaleur de combustion de 1 gr. à volume constant (moyenne de 3 déterminations)..... 7086,2^{cal}

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..... 2147,11^{Cal}
— à pression constante..... 2148,73

Chaleur de formation :

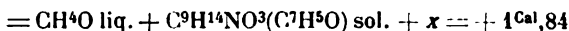


Les données précédentes permettent de faire quelques comparaisons et de contrôler la possibilité de certaines réactions.

Réaction de Einhorn à 100° :



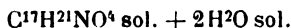
Cocaïne.



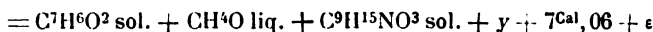
Benzoylcgonine.

Ce faible dégagement de chaleur (les corps étant supposés dans l'état solide) est analogue à celui qu'on a observé dans les éthérifications et saponifications, réactions généralement limitées et susceptibles d'équilibres.

Réaction de Lossen :



Cocaïne.



Acide benzoïque.

Egonine.

La chaleur dégagée dans cette réaction n'est pas négligeable; elle en explique la possibilité d'autant qu'elle s'effectue en milieu acide, conditions dans lesquelles les actions secondaires accroissent l'énergie mise en jeu.

Comparaisons relatives aux constitutions :

1° *Tropine* et *ecgonine*. — Suivant Wilstätter, l'ecgonine diffère de la tropine par la substitution d'un groupe COOH à l'H. d'un CH³ (présence d'un carboxyle).

On a comme différence ΔF entre les chaleurs de formation :

$$\text{Ecgonine-tropine} \dots \dots \Delta F = 94\text{Cal},22$$

Différence ΔC entre les chaleurs de combustion à pression constante :

$$\Delta C = 0\text{Cal},2$$

Or, entre le phénol solide et l'acide salicylique solide, on a :

$$\Delta F = 95\text{Cal},3$$

$$\Delta C = -1\text{Cal},0$$

Entre le benzène solide et l'acide benzoïque solide :

$$\Delta F = 92\text{Cal},4$$

$$\Delta C = 1\text{Cal},5$$

On voit que les valeurs de ΔF et ΔC sont analogues malgré la différence de grandeur moléculaire des corps envisagés et quoique le carboxyle soit uni à des groupements différents.

Ecgonine et benzoylecgonine. — L'équation génératrice, à partir de l'ecgonine et de l'anhydride benzoïque, ne peut être établie, car on ne connaît pas la chaleur de formation de l'anhydride benzoïque.

A partir de l'acide benzoïque, on a :



Cette valeur négative explique la nécessité de l'emploi de l'anhydride benzoïque dans cette réaction lequel apporte l'énergie correspondant à son hydratation.

2° *Cocaïne et benzoylecgonine.* — D'après Wilstätter, la cocaïne serait un éther méthylique de la benzoylecgonine; ce dernier corps étant un homologue inférieur de la cocaïne.

La comparaison entre ces deux groupements présente un certain intérêt, car on sait que, d'une façon générale, la fixation d'un CH^3 relié à l'oxygène donne lieu à un effet thermique sensiblement plus élevé que la fixation d'un CH^3 relié au carbone directement (cas général d'homologie).

En effet, tandis que la fixation d'un CH^3 relié au C correspond à une énergie de 5 à 6 Cal. et que la chaleur de combustion s'élève par CH^3 fixé de 157 à 160 Cal., on constate (Berthelot, *Thermochimie, données et Lois numériques*, tome 1, p. 495 et suiv.) que, dans le cas de la fixation d'un CH^3 par l'intermédiaire d'un carboxyle (éthérification), l'énergie mis en jeu oscille entre 7 à 10 Cal. pour CH^3 suivant la série et la grandeur moléculaire, et la chaleur de combustion s'accroît d'une valeur variant de 169 à 172 cal.

Or, la différence entre la chaleur de formation ΔF de la benzoylecgonine et de la Cocaïne est :

$$\Delta F = +10\text{Cal},5$$

et la différence ΔC entre leurs chaleurs de combustion à pression constante est :

$$\Delta C = 173\text{Cal},8$$

Comparons ces valeurs à celles obtenues par des corps d'autres séries; on trouve, entre l'éther méthylbenzoïque et l'acide benzoïque :

$$\Delta F = 7\text{Cal},4$$

$$\Delta C = 169\text{Cal}$$

Entre l'éther méthylcinnamique et l'acide cinnamique :

$$\Delta F = 7\text{Cal},5$$

$$\Delta C = 170\text{Cal},8$$

Enfin entre l'éther méthylanisique et l'acide anisique :

$$\Delta F = 10^{\text{Cal}}, 8$$

$$\Delta C = 173^{\text{Cal}}, 9$$

Il est à remarquer que ces dernières données sont identiques à celles qui résultent de la comparaison de la cocaïne à la benzoylecgonine.

Ces rapprochements confirment donc les résultats acquis par des moyens purement chimiques sur la constitution de la tropine, de l'ecgonine, de la cocaïne et de la benzoylecgonine. Ceci justifie l'utilité de pareilles déterminations et montre en, même temps, l'intérêt qui s'attache à la détermination de l'énergie mise en jeu dans la formation des composés en général.

(Travail fait à la station de chimie végétale de Meudon.)

N° 102. — Catalyse des alcools par le phosphore amorphe et les phosphates; préparation des oléfines et des cyclènes; par M. J. B. SENDERENS.

Le phosphore amorphe employé dans ces expériences est celui qui est livré par le commerce sous la forme d'une poussière impalpable, de couleur violacée, et qui m'a donné pour densité 2.165.

Je ne songeais guère au début qu'à étudier son pouvoir réducteur. On savait déjà, depuis les expériences de M. A. Gautier, que, chauffé avec de l'eau en *tube scellé*, vers 170°, le phosphore rouge donne de l'hydrogène phosphoré et un mélange d'acides phosphoreux et hypophosphoreux (1).

Au lieu d'opérer en tube scellé, j'ai fait passer de la vapeur d'eau fournie par un tube capillaire sur une trainée de phosphore amorphe chauffée dans un tube de verre, au moyen d'une grille à analyse. J'ai constaté, dès la température de 215°, un dégagement gazeux qui est devenu abondant vers 240-250°. C'est de l'hydrogène phosphoré, PH^3 , non spontanément inflammable, complètement absorbé par le sulfate de cuivre en solution concentrée, et je signale ce procédé de préparation comme très avantageux pour obtenir du PH^3 pur.

En remplaçant l'eau par l'alcool éthylique, je m'attendais à une réaction du même genre, à une réduction qui aurait donné, par

(1) A. GAUTIER. *Associat. française pour l'avancement des sciences*, année 1872, p. 405.

exemple, des volumes d'hydrogène phosphoré et d'éthylène conformes à l'équation :



c'est-à-dire 25 0/0 de PH_3 et 75 0/0 d'éthylène.

Le dégagement gazeux commença vers 215° , et le gaz devint abondant à $230-240^\circ$, mais il ne renfermait que 5 0/0 de PH_3 , le reste étant de l'éthylène.

L'alcool propylique normal a donné sensiblement les mêmes résultats.

Avec l'alcool butylique normal (butanol¹), le gaz commence à se dégager à 180° , et à 205° , où il est abondant, il renferme 3 0/0 de PH_3 et 97 0/0 de butylène.

La proportion de PH_3 se réduit à 0.8 0/0 pour l'alcool isobutylique primaire (méthyl₂-propanol₁) à 185° , température où le gaz — qui se produit déjà à 160° — devient très abondant.

Avec les alcools isopropylique et butylique tertiaire, la décomposition se fait dès 130° , et à 150° , où le gaz est abondant, on n'a recueilli que du propylène et du diméthyl-éthylène dissymétrique, sans hydrogène phosphoré.

On se trouve donc en présence d'une action catalytique du phosphore amorphe sur les alcools, qui les décompose en eau et carbure éthylénique. Le pouvoir réducteur ne paraît intervenir que vers 180° , et il augmente avec la température.

C'est ainsi que, pour l'alcool isobutylique, la proportion de PH_3 s'est trouvée :

A 170°	0,0 %
A 185° ..	0,8
A 210°	3,1
A 230° ...	3,5
A 250°	5,8

On pourrait se demander si cette action catalytique ne proviendrait pas de l'acide phosphorique contenu dans le phosphore employé. On sait, en effet, depuis les expériences de Newth (1), qu'en substituant l'acide phosphorique sirupeux à l'acide sulfurique dans le procédé ordinaire de préparation de l'éthylène, on obtient, à partir de 200° , un très bon rendement de ce gaz. Mais, comme je m'en suis assuré, avec les alcools propyliques, l'opération mar-

(1) NEWTH. *Chem. Soc.*, t. 79, p. 913 ; 7.1901, — et *Bull. Soc. chim.*, t. 26, p. 673 ; 1901.

che moins bien, et avec les alcools butyliques, elle se fait mal, car, pour l'alcool isobutylique, en chauffant même à 300° , on ne recueille que 5 cc. par minute d'un gaz qui renferme 10 0/0 d'impuretés, alors qu'avec le phosphore on a par minute, à 185° , un dégagement de 30 cc. d'un gaz complètement absorbé par $\text{SO}^{\bullet}\text{H}^3$ concentré. Pour l'alcool isopropylique, sa décomposition ne commence avec $\text{PO}^{\bullet}\text{H}^3$ qu'à 210° , tandis qu'elle se produit dès 130° avec le phosphore amorphe.

Ces faits démontrent bien l'action catalytique. Pour en avoir une preuve plus directe, j'aurais pu essayer de débarrasser le phosphore de toute trace d'acide phosphorique, ce qui est une opération très laborieuse et qui peut toujours laisser des doutes. Au lieu donc d'enlever du $\text{PO}^{\bullet}\text{H}^3$, j'ai mieux aimé en mettre, et voici comment :

J'ai rencontré une variété de phosphore amorphe, d'un rouge plus foncé que le précédent, d'un grain plus grossier et à reflets cristallins, ayant 2.145 comme densité et qui est bien moins actif vis-à-vis des alcools primaires, par exemple des alcools éthylique et isobutylique, qu'il ne commence à décomposer qu'au-dessus de 260° , c'est-à-dire à des températures où le phosphore rouge se transforme en phosphore ordinaire. J'ai délayé ce phosphore inactif avec une solution renfermant 5 0/0 d'acide phosphorique sirupeux et, après l'avoir desséché à 100° , j'y ai fait passer des vapeurs d'alcools éthylique et isobutylique. Les températures de décomposition de ces alcools sont restées à 280° environ, comme avant l'addition de $\text{PO}^{\bullet}\text{H}^3$. Ce n'est donc pas à l'acide phosphorique qu'il aurait pu contenir que le premier phosphore, le phosphore violet, doit son activité qui lui fait déshydrater, comme on l'a vu, l'alcool éthylique dès 215° , et l'alcool isobutylique dès 160° .

Avec ce même phosphore violet, j'ai catalysé l'alcool *isoamylique* ordinaire qui, à 220 - 230° , a donné presque sans dégagement de PH^3 — (20 cc. en 5 heures) — un liquide qui passait tout entier au-dessous de 40° .

Le dégagement gazeux a été nul avec le *cyclohexanol*, qui se décompose à la même température en donnant du *cyclohexène*. Malheureusement, dans ce dernier cas, il se forme des produits liquides condensés, à points d'ébullition très élevés, qui restent dans le tube et qui, en mouillant le phosphore, le rendent inapte à de nouvelles opérations. Il en résulte que la préparation des cyclènes par ce procédé n'est pas pratique.

Ces produits condensés ne se rencontrent pas avec les alcools

forméniques. Quant à l'hydrogène phosphoré, qui n'existe souvent qu'à l'état de traces ou de quantités minimes, il est complètement retenu, lorsque sa proportion ne dépasse pas 5 0/0, par un simple barbotage dans un tube de Liebig, à travers une solution concentrée de sulfate de cuivre légèrement chauffée, et le gaz recueilli est du carbure éthylénique pur.

L'inconvénient qui me paraît le plus sérieux, c'est la variabilité du pouvoir catalytique avec les différentes variétés du phosphore amorphe, ainsi qu'on l'a vu par l'exemple cité plus haut.

Toutes ces difficultés disparaissent lorsque, au lieu du phosphore amorphe, on s'adresse aux phosphates, et avec ces derniers composés, nous allons nous trouver en possession d'une méthode générale de préparation des *olefines* et des *cyclènes*, à partir des alcools forméniques et cycliques.

Mes expériences ont porté sur divers phosphates que, d'après l'intensité croissante de leur action catalytique, je rangerai dans l'ordre suivant :

- 1° Phosphate disodique fondu ;
- 2° Phosphate tricalcique ;
- 3° Phosphate de cuivre ;
- 4° Phosphate bicalcique ;
- 5° Pyrophosphate de magnésie ;
- 6° Phosphate de nickel ;
- 7° Phosphate d'alumine (PO_4Al).

Les 3 premiers sont des catalyseurs assez médiocres, qui n'agissent qu'au voisinage de 400° , en donnant, en même temps que le carbure éthylénique, une assez forte proportion d'hydrogène et d'aldéhyde.

Parmi les 4 suivants, le phosphate d'alumine m'a paru le plus actif.

Cette différence du pouvoir catalytique des divers phosphates trouve son explication dans l'action propre de leurs bases. J'ai constaté, en effet, que la chaux, la magnésie et l'alumine calcinées se comportent différemment vis-à-vis des alcools.

C'est ainsi que la *chaux* commence à décomposer l'alcool éthylique vers 410° , en donnant de l'aldéhyde éthylique, de l'hydrogène et seulement 8 0/0 d'éthylène.

La *magnésie* décompose ce même alcool au voisinage de 400° , en donnant 31 0/0 d'éthylène, le reste étant de l'éthanal et de l'hydrogène.

Quant à l'*alumine*, la décomposition de l'alcool éthylique par cet oxyde commence déjà à 360° et donne, vers 390° , un déga-

gement assez abondant d'un gaz qui renferme 67 0/0 d'éthylène (1).

On conçoit que lorsque l'acide phosphorique, dont le phosphore dédouble les alcools en eau et carbure éthylénique, se trouvera uni à un oxyde qui agit dans un sens différent, le phosphate qui en résulte aura sur les alcools un pouvoir catalyseur moindre que lorsque l'oxyde agit dans le même sens. On s'explique, dès lors, que le phosphate d'alumine l'emporte sur les deux autres phosphates (2).

Cette interprétation se trouve confirmée par l'action comparée du phosphate tricalcique et du phosphate bicalcique. Tandis que ce dernier dédouble l'alcool éthylique en eau et éthylène pur, le premier, au contraire, en raison de sa troisième molécule de chaux, donne seulement 78 0/0 d'éthylène, le reste étant de l'hydrogène, corrélatif d'une quantité équivalente d'aldéhyde éthylique.

Après ces essais comparatifs, je me suis décidé pour le phosphate d'alumine, qui m'a paru supérieur même au phosphate de nickel, bien que celui-ci soit un excellent catalyseur. J'ai donc opéré, pour les résultats suivants, avec du phosphate d'alumine pur, réduit en poussière, préalablement calciné dans un creuset de platine et chauffé ensuite dans un tube de verre, d'après le dispositif ordinaire.

Alcool éthylique. — Le dégagement d'éthylène commence vers 330° et devient abondant à 380°. Le gaz recueilli est entièrement absorbé par le brome.

Alcool propylique normal (propanol₁) (3). — Le dégagement

(1) D'après M. Ipatief (*Journ. Soc. Phys. chim. R.*, t. 35, p. 577-592, 1903, fasc. 5), l'alumine pure déshydrate l'alcool éthylique à 350-380°, en donnant un gaz qui renferme 97.7 0/0 d'éthylène; l'alcool propylique à 500°, en donnant du propylène pur; l'alcool isopropylique, dès 360°, en donnant 93 0/0 de propylène. J'ai opéré avec des aluminés pures de diverses provenances ou de ma fabrication, et les résultats que j'ai obtenus sont les suivants: L'alcool propylique commence à se décomposer vers 350°, et le gaz fourni à 415° renferme 66 0/0 de propylène. L'alcool isopropylique se décompose vers 320°, et à 360°, le gaz renferme 93 0/0 de propylène. On a vu plus haut ce qui se passe pour l'alcool éthylique. Le gaz restant dans ces analyses brûlait avec la flamme pâle de l'hydrogène.

(2) Les oxydes de cuivre et de nickel ne se prêtent pas à la même comparaison que les précédents, parce que l'alcool réduit ces oxydes, et l'on se trouve ramené à l'action de ces métaux réduits sur les alcools.

(3) Cet alcool et les suivants ont été fournis par la maison Kahlbaum, de Berlin.

gazeux commence vers 300° et devient abondant à 340°. C'est du propylène pur complètement absorbé par SO^4H^2 .

Alcool butylique normal (butanol₁). — Il commence à se décomposer au-dessous de 300° et donne, à 320°, un abondant dégagement d'un gaz complètement absorbé par SO^4H^2 concentré.

Quelle est la nature de ce gaz ?

En déshydratant le butanol, par le chlorure de zinc, MM. Le Bel et Greene ont trouvé qu'il donnait naissance à 8/10^{es} environ de butène₂ et seulement à 1/10^e de butène₁ (1).

Les trois butylènes sont :

Le butène₁, $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}=\text{CH}^2$;

Le butène₂, $\text{CH}^3\text{-CH}=\text{CH-CH}^3$;

L'isobutylène $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH}^2$ (méthyl₂-propène₁).

Ce dernier se dissout dans l'acide sulfurique étendu de 1/2 vol. d'eau, ce qui permet de le séparer des deux autres, et j'ai reconnu ainsi qu'il était contenu dans la proportion de 27 0/0 dans le gaz fourni par le butanol₁.

Pour constater la présence du butène₂ et le séparer de ses isomères, j'ai eu recours à une méthode que nous avons signalée avec M. Sabatier et dont nous avons fait plusieurs applications (2). Elle est basée sur ce principe que le cuivre réduit de son oxyde à basse température provoque, au-dessous de 300°, l'hydrogénation des carbures éthyliques α et non des carbures éthyliques β . Étant donné, par conséquent, un mélange des trois butylènes, seuls le butène₁ et l'isobutylène seront hydrogénés en présence du cuivre, tandis que le butène₂ restera intact et sera dès lors seul absorbé par SO^4H^2 concentré. J'ai donc introduit dans un petit gazomètre un mélange de 1 litre du gaz fourni par le butanol₁ avec 2 litres d'hydrogène et je l'ai fait passer à 280°, sur une longue colonne de cuivre réduit, avec la vitesse, à la sortie, de 6 cc. à la minute. Le gaz recueilli était complètement insoluble dans SO^4H^2 concentré, d'où il faut conclure que le gaz fourni par le butanol₁ ne renfermait pas de butène₂ qui, en résistant à l'hydrogénation au contact du cuivre, serait resté absorbable par SO^4H^2 concentré et que, par conséquent, ce gaz se composait de 27 0/0 d'isobutylène et de 73 0/0 de butène₁.

L'alcool *isobutylique primaire* (méthyl₂-propanol₁) commence à se décomposer à 260° et donne, à 310°, un dégagement de gaz

(1) *Bull. Soc. chim.* (2), t. 35, p. 438.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. 4 ; mars-avril 1905.

complètement absorbé par SO^4H^2 concentré. Pour reconnaître la nature de ce gaz, je l'ai soumis au même traitement que le précédent, et j'ai constaté qu'il se composait de 68.5 0/0 d'isobutylène et de 31.5 0/0 de butène₁.

L'alcool *butylique tertiaire* (triméthylcarbinol) se décompose dès 140° et donne, à 200°, un bon dégagement de gaz complètement absorbable par l'acide sulfurique étendu de 1/2 vol. d'eau ; c'est donc de l'isobutylène pur.

L'alcool *isopropylique* (propanol₂) se décompose dès 250° et donne, à 300°, un excellent dégagement de propylène pur.

Indépendamment de ces carbures gazeux, j'ai obtenu des oléfines liquides en chauffant, entre 300 et 350°, les alcools correspondants en présence du phosphate d'alumine.

L'alcool *isoamylique de fermentation*, mélange de méthyl₃-butanol₄ et de méthyl₃-butanol₁, a fourni un liquide bouillant de 27 à 35°, composé principalement de méthyl₃-butène₃, qui bout à 21°, et de méthyl₃-butène₁, qui bout à 31°, avec une petite quantité de triméthyléthylène et de pentène₁.

L'alcool *amylique tertiaire* donne du triméthyléthylène bouillant à 35-36° et soluble dans l'acide sulfurique étendu de son demi-volume d'eau.

L'alcool *octylique normal* (octanol₁) a donné un liquide qui distille de 105 à 121°, mais qui, après un séjour prolongé sur le CaCl_2 , a distillé de 122 à 123°. C'est l'octène α (1).

L'alcool *octylique secondaire* (octanol₂) donne un carbure bouillant à 120°,5-121°,5. Ce serait l'octène β , ou peut-être un mélange de ce carbure et de l'octène α .

La méthode de déshydratation par les phosphates et particulièrement par le *phosphate d'alumine* s'applique avec la plus grande facilité aux alcools de la série cyclique. En opérant sur un certain nombre de cyclohexanols, j'ai constaté que leur déshydratation se faisait au-dessous de 300° et que, jusqu'à 400°, elle s'accomplissait sans aucune perturbation. Entre 300 et 350°, et avec une vitesse de 12 à 15 gr. à l'heure, j'obtenais un liquide qui, après sa séparation d'avec l'eau, distillait tout entier dans les limites de la température d'ébullition du carbure correspondant à l'alcool employé et avec un résidu insignifiant.

(1) Ce carbure retient très énergiquement l'eau, ce qui explique les divers points d'ébullition donnés par les chimistes : 106-110° (Cahours) ; 118-120° (Pelouse et Cahours) ; < 120° (Würtz) ; 115-117° (Schorlemmer) ; 122-123° (Messlinger).

servant toujours du même phosphate d'alumine, qui s'était très légèrement charbonné durant cette longue série d'opérations, mais qui avait conservé à la fin la même activité qu'au début.

Dans le cours de ces recherches, j'ai rencontré d'autres catalyseurs, mais qui, en raison de leur faible activité ou de leur allure indécise, présentaient un moindre intérêt. Il faut en excepter pourtant la silice et les silicates. Ces derniers sont encore à l'étude et je signalerai seulement le kaolin, qui a décomposé l'éthanol vers 400° en donnant 95 0/0 d'éthylène, la pierre ponce, qui se comporte à peu près de la même manière, et les silicates purs d'alumine et de magnésie qui paraissent, vis à vis des alcools aussi bons catalyseurs que les phosphates correspondants.

Quant à la silice, elle offre un cas très remarquable de la diversité d'action que présente une même substance chimique selon ses différents états allotropiques. M. Lemoine avait observé cette divergence d'effets catalytiques dans les divers carbones; je l'ai signalée, dans ce mémoire, pour les phosphores amorphes, mais c'est dans la silice qu'elle s'est montrée sous la forme la plus nette.

C'est sans aucune préoccupation de catalyse que je fus amené à constater que du sable silicieux très fin (sable de Bordeaux) décomposait l'alcool éthylique dès 350° et donnait vers 380° un dégagement abondant de gaz qui renfermait 96.5 0/0 d'éthylène.

Dans le but de répéter cette expérience avec de la silice pure, je pris un très beau cristal de quartz hyalin que je réduisis en poussière très fine, sur laquelle je fis passer des vapeurs d'alcool éthylique. Le dégagement de gaz devint assez abondant vers 480°, mais au lieu de la flamme éclairante de l'éthylène obtenue avec le sable, il brûlait avec la flamme pâle de l'hydrogène. Et, en effet, ce gaz était composé en grande partie d'hydrogène, accompagné d'une forte odeur d'aldéhyde. Le quartz agissait donc sur l'alcool comme le cuivre divisé, en donnant de l'hydrogène et de l'éthanol.

Je remplaçai ensuite le quartz pulvérisé par de la silice obtenue en précipitant le silicate de sodium par HCl. Cette silice soigneusement lavée, séchée à 100° et calcinée dans un creuset de platine, donna avec l'alcool éthylique, de 340 à 380°, un bon dégagement de gaz qui renfermait 97 0/0 d'éthylène. La silice, obtenue par la décomposition dans l'eau du fluorure de silicium, donna des résultats moins nets. La silice présenterait donc, réserve faite de nouvelles expériences, les deux formes de catalyseurs des alcools : 1° les catalyseurs déshydrogénants qui fournissent de

l'aldéhyde, 2° les catalyseurs déshydratants qui donnent des carbures incomplets.

J'ajouterai, en terminant, que les alcools ne sont pas les seuls composés organiques qui se prêtent à la déshydratation par les catalyseurs dont je viens de parler. Je les ai déjà employés avec succès à déshydrater les oxydes alcooliques, et je me propose d'étendre ces essais à d'autres classes de composés.

N° 103. — Action de l'amalgame de magnésium sur les aldéhydes; par MM. André KLING et Paul ROY.

Au cours d'un travail sur l'amalgame de magnésium, M. L. Meunier (1) signale incidemment que ce réactif condense l'aldéhyde en un glycol butylénique.

Nous avons eu l'occasion de répéter cette réaction et nous nous sommes proposés d'en étendre l'étude à d'autres aldéhydes de la série ~~grasse~~ et de la série aromatique et d'en interpréter le mécanisme.

Mode opératoire. — L'amalgame employé a été préparé en modifiant très légèrement le mode opératoire indiqué par M. Meunier. Dans le ballon même où doit se faire la réaction de l'amalgame sur les aldéhydes, nous avons chauffé, vers 320°, 1 p. de magnésium en ruban et 50 p. de mercure. Pendant toute la durée de l'opération l'appareil est parcouru par un courant de CO² rigoureusement sec. En opérant de cette façon on obtient très rapidement un amalgame fluide, se solidifiant néanmoins par refroidissement. Une fois l'amalgame préparé, on l'étale en couche mince sur la surface interne du ballon et on le laisse se solidifier. Lorsqu'il est refroidi, et toujours sans interrompre le courant gazeux, on surmonte le ballon d'un réfrigérant ascendant et, à l'aide d'un robinet à brome, on fait tomber goutte à goutte sur l'amalgame, 2 molécules des aldéhydes pures ou diluées dans 5 à 6 fois leur volume de benzène sec. On abandonne le mélange au contact pendant quelques heures, puis on chauffe au bain-marie pour terminer la réaction. Toutes ces opérations se poursuivent avec le courant de CO² sec.

Le produit de la réaction est alors versé dans de l'eau froide. Il se forme un précipité de magnésie en même temps qu'il se sépare une couche benzénique qui monte à la surface. On dissout la ma-

(1) L. MEUNIER, C. R., t. 139, p. 472.

gnésie avec un peu d'acide sulfurique étendu puis, à l'aide d'un entonnoir à décantation, on sépare la couche aqueuse de la couche benzénique. Cette dernière est distillée et fractionnée. Quant à la solution aqueuse, elle est exactement neutralisée par du carbonate de potasse puis évaporée à sec vers 40°, et le résidu sec obtenu épuisé au chloroforme. La solution chloroformique est rectifiée à son tour.

Dans tous les essais relatés ci-dessous il s'est fait des quantités importantes de résines qui diminuent considérablement les rendements.

Résultats obtenus.

I. *Aldéhyde formique* $\text{H} \cdot \text{COH}$. — Ni à froid, ni à chaud, le trioxyméthylène n'a réagi sur l'amalgame de magnésium.

II. *Aldéhyde éthylique* CH_3COH . — La réaction est très vive, il est nécessaire de refroidir.

Le produit de la réaction, séparé des résines, est un liquide oléagineux, bouillant à 203-204° sous 760 mm. et qui, à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}^*$.
C.....	52.99	53.33
H.....	11.18	11.11

C'est donc un glycol butylénique, son point d'ébullition ne permet pas de le considérer comme le glycol bisecondaire $\text{CH}_3(\text{CHOH})_2\text{CH}_3$ bouillant à 185°, mais le rapproche du glycol de l'aldol (p. éb. : 204°).

Pour lever l'indécision nous avons utilisé la méthode de différenciation des alcools décrite précédemment par l'un de nous (1). En conséquence, nous avons déterminé la densité de vapeur de notre glycol aux températures d'ébullition du naphthalène, puis de l'anthracène et nous avons comparé les nombres obtenus en effectuant les mêmes déterminations sur les glycols



préparés par réduction du méthylacétol et de l'aldol.

(1) KLING et VIARD, *C. R.*, t. 138, p. 1172.

Le tableau ci-dessous résume nos observations (1) :

	Densités de vapeur aux températures d'ébullition.			
	De naphthalène.		D'anthracène.	
	D.	$\frac{\Delta}{D}$.	D ₁ .	$\frac{\Delta_1}{D}$.
CH ³ CHOHCH ² CH ² OH.....	3.06	1.01	3.02	1.02
CH ³ CHOH-CHOHCH ³	2.96	1.07	1.20	2.60
Glycol obtenu par MgHg sur aldéhyde..	2.99	1.04	3.15	0.99

Il n'y a donc pas de doute possible, le glycol formé dans la réaction de l'amalgame de *magnésium* sur l'aldéhyde éthylique est bien le butane diol-1.3 ou glycol de l'aldol.

Le rendement en glycol est d'environ 15 0/0 du poids de l'aldéhyde mise en œuvre.

Aldéhyde propylique CH³CH².COH. — L'aldéhyde dont nous sommes partis a été rectifiée au moment de l'emploi (p. éb. 48 à 50°).

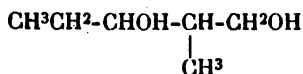
La réaction sur l'amalgame n'est pas très vive, aussi n'est-il pas indispensable d'étendre l'aldéhyde avec du benzène.

En poursuivant l'opération comme il a été dit plus haut, on obtient finalement un produit dont le point d'ébullition n'est pas fixe et qui a été reconnu comme un mélange d'un glycol et d'un éther sel de ce glycol. Pour caractériser les constituants de ce mélange et pour les séparer, on l'a fait bouillir au réfrigérant à reflux avec une solution alcoolique de potasse, puis on a ajouté au produit de la saponification un excès d'eau qui a précipité le glycol que l'on a rassemblé par un épuisement au chloroforme. Quant à l'acide de l'éther sel, on l'a séparé de sa solution aqueuse à l'état de sel d'argent. Les propriétés de ce dernier et son analyse ont prouvé qu'on avait affaire à du *propionate d'argent*. Quant au glycol séparé, il a été rectifié dans le vide. Il bout à 174°, sous 70 mm. et à 214-215° sous 760 mm. A l'analyse il a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ⁴ O ² .
C	60.87	61.01
H	11.90	11.86

(1) Dans ce tableau D et D₁ représentent les densités de vapeurs observées dans le naphthalène et l'anthracène, Δ la densité normale calculée, soit 3,11.

Cet hexane diol est le méthyl-2-pentane diol-1.3



décrit par Talberg (1) et obtenu par cet auteur dans la réduction de l'aldol correspondant.

Pour prouver l'identité de notre glycol avec celui de Talberg, nous avons déterminé et comparé les constants physiques de chacun d'eux. De plus, nous avons fait agir l'anhydride acétique en excès (2) sur l'un et sur l'autre, et nous avons obtenu deux acétines qui, après lavage au carbonate de soude faible et dessiccation sur sulfate de soude sec, ont été comparées

	Point de fusion.	Point d'ébullition sous 760 mm.	Point d'ébullition des acétines sous 75 mm.	Indice de saponification des acétines.
Glycol de Talberg.....	— 32	214°	178-180°	34.8
Glycol obtenu par MgHg.	— 33	214-215°	178-180°	35.4

(L'indice de saponification calculé pour le monoacétate = 35.0).

L'identité entre les deux glycols est évidente et nous pouvons conclure avec certitude que le glycol obtenu par l'action de l'amalgame de Mg sur l'aldéhyde propylique est le méthyl-2-pentane diol-1.3.

Le rendement total en glycol oscille entre 10 et 12 0/0.

Aldéhyde benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{.COH}$. — L'aldéhyde utilisée a été régénérée de sa combinaison bisulfite, puis séchée et rapidement distillée dans un courant de CO^2 pour éviter autant que possible son oxydation. Dans sa réaction sur l'amalgame de Mg, nous avons obtenu :

- 1°) Du benzoate de magnésie;
- 2°) Du benzoate d'alcool benzylique;
- 3°) Une petite quantité d'hydrobenzoïne (p. f. 122)



L'acide benzoïque du benzoate de magnésie et de l'éther a été isolé en nature et caractérisé par ses propriétés physiques et

(1) TALBERG, *Mon. f. chem.*, t. 19, p. 157.

(2) On remarquera que, bien qu'ayant employé un excès d'anhydride acétique, le produit obtenu est une mono et non une diacétine.

réactions spécifiques. Quant à l'alcool benzylique et à l'hydrobenzoïne, on les a identifiés par l'analyse (1).

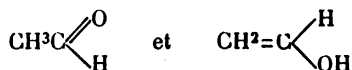
Les rendements sont approximativement de 20 0/0 d'alcool benzylique, 3 0/0 d'hydrobenzoïne et de 10 0/0 d'acide benzoïque. Leurs valeurs ne sont pas fixes et dépendent de la rapidité avec laquelle la réaction a été conduite.

Chloral (CCl_3COH). Lorsqu'on chauffe, même longtemps, de l'amalgame de magnésium avec du chloral anhydre, il ne se manifeste aucune réaction et, par distillation, on peut régénérer la totalité du chloral inaltéré.

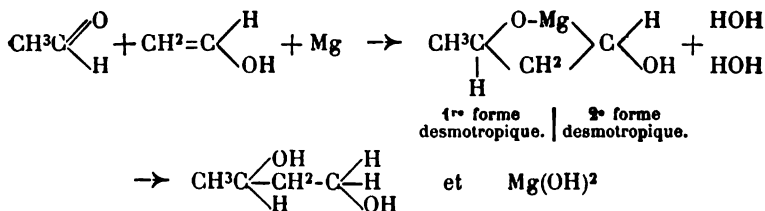
Si on ajoute de l'eau au mélange des deux réactifs, on détermine alors la décomposition du chloral par la magnésie hydratée et on produit du chloroforme et du formiate de Mg.

Conclusions. — Ces divers essais nous montrent que l'amalgame de Mg agit sur les aldéhydes pour les aldoliser, puis pour réduire l'aldol formé.

L'aldolisation des aldéhydes par l'acide chlorhydrique s'explique aisément par la production d'un chlorhydrate d'aldéhyde instable, au contraire, son mécanisme est plus mystérieux quand cette aldolisation est provoquée par une base ou par l'amalgame de Mg. Pour ce dernier cas, il nous semble que l'explication la plus rationnelle consiste à supposer que l'aldéhyde réagit sur l'amalgame suivant ses deux formes desmotropiques différentes



et qu'il se produit alors la suite des réactions.



Ce qui rend très vraisemblable cette hypothèse, c'est la remarque que, dans l'aldolisation provoquée par l'amalgame de Mg, la sou-

(1) *Analyses.* — Alcool benzylique p. eb. 206° : C, 77.00; H, 7.39; Exigé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$: C, 77.77; H, 7.40. — Hydrobenzoïne pf = 123° : C, 78.02; H, 6.74. — Exigé pour $\text{C}^6\text{H}^5(\text{CHOH})\text{C}^6\text{H}^5$: C, 78.45; H. 6.54.

ture se produit toujours sur l'atome de C, voisin du groupement $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$. Si cet atome de C ne se trouve pas dans les conditions nécessaires pour la création de la forme desmotropique non saturée $-\text{CH}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, la soudure ne se produit pas (cas du chloral) ou bien alors s'effectue entre les atomes de C des fonctions aldéhydes (cas de l'aldéhyde benzoïque).

Quant à la production simultanée d'alcool et d'acide correspondant à l'aldéhyde sur laquelle on fait réagir l'amalgame, elle constitue un fait qui a déjà été fréquemment constaté dans l'action des bases sur les aldéhydes.

(Travail effectué à l'Ecole de physique et chimie de la Ville de Paris.
Laboratoire de M. Hanriot.)

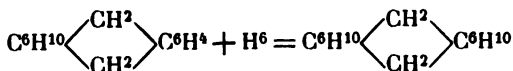
N° 104. — Octohydrure d'anthracène et dérivés ; par M. Marcel GODCHOT.

Nous nous proposons de faire connaître la suite des résultats obtenus en poursuivant l'étude de l'octohydrure d'anthracène. Nous étudierons d'abord l'action des différents agents chimiques sur ce carbure.

1° Action des agents réducteurs.

L'octohydrure d'anthracène ne fixe pas d'hydrogène lorsqu'on essaie de l'hydrogéner au moyen de l'alcool et de l'amalgame de sodium ; il en est de même si l'on emploie avec l'alcool le sodium coupé en morceaux. Par contre, il est possible de préparer des hydrures d'anthracène plus riches en hydrogène, en utilisant l'action hydrogénante d'autres agents de réduction.

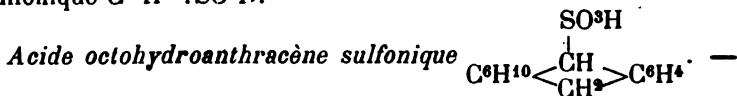
L'octohydrure d'anthracène, hydrogéné en tube scellé, à 250°, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, nous a fourni le perhydrure d'anthracène :



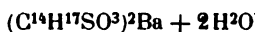
Le même résultat s'obtient en hydrogénant l'octohydrure d'anthracène au moyen de la réaction catalytique au nickel, l'hydrogénation s'effectuant dans ce cas à 175°. Le perhydrure d'anthracène, préparé par ces deux procédés, est toujours accompagné d'un peu de dodécahydrure $\text{C}^{14}\text{H}^{22}$.

2° Action de l'acide sulfurique concentré.

Lorsqu'on chauffe l'octohydrure d'anthracène avec de l'acide sulfurique concentré, il y a formation d'acide octohydroanthracène sulfonique $C^{14}H^{17}.SO^3H$.



Nous avons essayé de préparer cet acide à l'état libre. Pour cela, nous avons traité l'octohydroanthracène sulfonate de baryum, dont il sera parlé plus loin, en solution aqueuse par la quantité exactement calculée d'acide sulfurique au dixième; après séparation du sulfate de baryum formé, nous avons ainsi obtenu une solution acide, ne précipitant pas les sels de plomb ou de baryum, renfermant vraisemblablement l'acide octohydroanthracène sulfonique $C^{14}H^{17}.SO^3H$ en solution aqueuse étendue. Il ne m'a pas été possible d'isoler l'acide en solution. Celle-ci, après concentration au bain-marie, produit un dépôt de charbon résultant de la décomposition de l'acide organique. Si l'on évapore la liqueur acide dans le vide sulfurique, on y décèle rapidement la présence d'acide sulfurique provenant de la destruction de l'acide organique; ce dernier n'est donc stable qu'en solution aqueuse étendue.

Octohydroanthracène sulfonate de baryum

— Pour préparer ce sel, on maintient à 75° une partie d'octohydrure d'anthracène au contact de 4 à 5 parties d'acide sulfurique concentré; il se produit une coloration brune, ainsi qu'un léger dégagement de gaz sulfureux. On chauffe jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve complètement dans l'eau; on verse ensuite le produit de la réaction dans un grand excès d'eau froide, on sature par le carbonate de baryum, on filtre pour séparer le sulfate de baryum et l'on évapore: l'octohydroanthracène sulfonate de baryum se dépose sous forme de petites aiguilles très fines, incolores, très solubles dans l'eau. Ce sel renferme 2 mol. d'eau.

Analyse de l'octohydroanthracène sulfonate de baryum. — Trouvé 0/0: C, 50.09; H, 5.33; S, 14.12; Ba, 20.64 — calculé pour $(C^{14}H^{17}.SO^3)^2Ba$: C, 50.37; H, 5.09; S, 14.39; Ba, 20.57.

L'analyse porte sur le sel séché à 110°.

Dosage de l'eau dans l'octohydroanthracène sulfonate de baryum. — Trouvé 0/0: H^2O , 5.30 — calc. pour $(C^{14}H^{17}.SO^3)Ba + 2H^2O$: H^2O , 5.12.

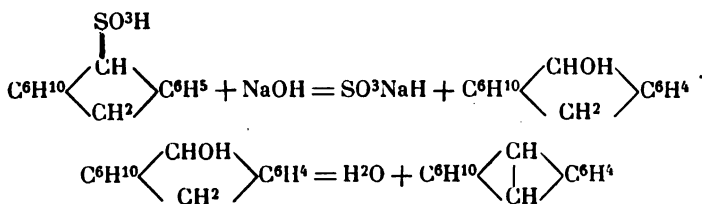
Une solution d'octohydroanthracène sulfonate de baryum, additionnée de carbonate de sodium en excès, donne, après filtration du carbonate de baryum formé, une liqueur qui, par évaporation, fournit une croûte cristalline constituée par de l'octohydroanthracène sulfonate de sodium.

Fusion alcaline. — L'octohydroanthracène sulfonate de sodium, traité par les hydrates alcalins en fusion, à 200°, n'a pas donné naissance au phénol correspondant. En effectuant cette réaction dans un creuset d'argent, nous avons constaté, au contraire, la formation d'un mélange d'hydrures d'anthracène qui se subliment lors de la fusion alcaline. Parmi ces hydrures, nous avons pu isoler, par des cristallisations fractionnées dans l'alcool ordinaire, un hexahydrure d'anthracène $C^{14}H^{16}$, qui domine en quantité dans le mélange. Ce carbure s'est trouvé identique avec un carbure, obtenu par nous en déshydratant l'octohydroanthranol $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} C^6H^4$. Cet hexahydrure, que nous avons nommé

hexahydrure d'anthracène-β, possède la form. $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{smallmatrix} C^6H^4$;

nous l'étudierons plus loin.

Les réactions, qui ont engendré l'hexahydrure d'anthracène-β, pendant la fusion alcaline, peuvent dès lors se représenter par les équations suivantes :



Cette interprétation est justifiée : nous montrerons, en effet, plus loin, que l'octohydroanthranol perd très facilement 1 mol. d'eau en donnant naissance à l'hexahydrure d'anthracène-β ; en présence de la soude caustique à 200°, cette déshydratation s'effectue rapidement. Ce résultat nous indique nécessairement la position du radical SO^3H dans la molécule.

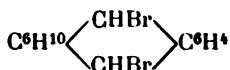
3° Action du brome.

Le brome et le chlore réagissent facilement sur l'octohydrure d'anthracène, dès la température ordinaire, en donnant des pro-

duits de substitution formés tantôt avec perte partielle d'hydrogène, tantôt sans perte. Avec le brome, par exemple, on obtient, dans le premier cas, un hexahydrure d'anthracène dibromé, et, dans le second, un octohydrure dibromé et un octohydrure monobromé.

Si l'on ajoute goutte à goutte 2 mol. de brome à une solution sulfocarbonique ou acétique renfermant 1 mol. d'octohydrure d'anthracène en maintenant la température à 15°, on constate un fort dégagement d'acide bromhydrique; la réaction terminée, après élimination du dissolvant, on obtient une masse huileuse qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Des cristallisations fractionnées permettent d'isoler assez facilement trois composés bromés hydroanthracéniques : l'octohydrure dibromé, l'octohydrure monobromé, l'hexahydrure dibromé.

Octohydrure d'anthracène-γ-dibromé symétrique



— Ce dérivé dibromé, qui est le moins soluble, domine en quantité dans le mélange. Il se dépose le premier lorsqu'on concentre la solution éthéro-acétique renfermant le mélange des trois composés bromés.

L'octohydrure d'anthracène-γ-dibromé symétrique cristallise en grandes aiguilles incolores, fusibles sans décomposition vers 194° (corr.).

Analyse de l'octohydrure d'anthracène dibromé. — Trouvé 0/0 : C, 48.75 ; H, 4.88 ; Br, 45.67 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{Br}^2$: C, 48.83 ; H, 4.65 ; Br, 46.51.

Très soluble à chaud dans l'éther acétique, le benzène, le chloroforme, il se dissout très difficilement dans l'alcool et l'acide acétique.

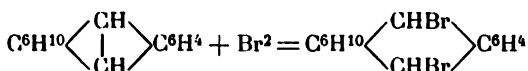
Il ne forme point de combinaison picrique.

Très stable, il ne cède pas de brome à la potasse aqueuse ou alcoolique à 250° ; la chaux vive le décompose au rouge.

Nous avons réussi à déterminer la position des 2 at. de brome dans l'octohydrure d'anthracène dibromé. On peut, en effet, obtenir ce composé par une voie différente ; si l'on fait réagir le brome

sur l'hexahydrure d'anthracène-β $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ | \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$, obtenu par

déshydratation de l'octohydroanthranol, on n'aperçoit aucun dégagement d'acide bromhydrique et, comme produit de la bromuration, on isole un dibromure d'hexahydure d'anthracène identique à l'octohydure d'anthracène dibromé lui-même. Ce second mode de formation de l'octohydure dibromé nous renseigne donc sur la position des 2 at. de brome dans la molécule, le dibromure d'hexahydure d'anthracène- β ayant pris naissance d'après l'équation suivante :



Nous ajouterons, en outre, que l'octohydure d'anthracène dibromé, oxydé par l'acide chromique en excès, en milieu acétique bouillant, se transforme peu à peu en anthraquinone, mais avec un très mauvais rendement.

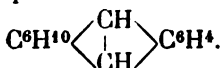
Octohydure d'anthracène- γ -monobromé $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{array}{c} \diagup \text{CHBr} \\ | \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$. —

Ce dérivé est liquide et se sépare dès lors facilement des autres composés bromés ; il ne s'obtient, du reste, qu'en bien moindre quantité. Sa purification est difficile ; cependant l'analyse du produit recueilli nous a fourni les chiffres suivants :

Analyse de l'octohydure d'anthracène monobromé. — Trouvé 0/0 : C, 63.28 ; H, 6.59 ; Br, 30.44 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{Br}$: C, 63.39 ; H, 6.41 ; Br, 30.20.

L'octohydure d'anthracène monobromé est très soluble dans la plupart des dissolvants ; il possède une coloration jaune. La vapeur d'eau l'entraîne difficilement. Il est coloré en rouge par l'acide picrique.

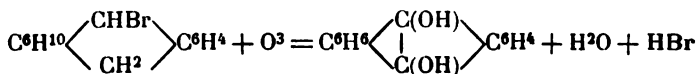
Distillé même dans le vide, l'octohydure monobromé perd très facilement de l'acide bromhydrique, en fournissant un carbure qui se trouve être identique avec l'hexahydure d'anthracène- β



On obtient la même décomposition en chauffant l'octohydure monobromé à 150°, en tube scellé, avec la potasse aqueuse ou alcoolique. Ce résultat s'explique par ce fait que l'octohydroanthranol, produit probable de la réaction, possède la propriété de perdre très facilement 1 mol. d'eau en donnant l'hexahydure d'anthracène- β .

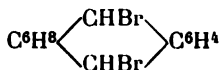
L'octohydure d'anthracène monobromé, oxydé par l'acide

chromique en solution acétique, nous a fourni le dihydro- β -oxanthranol :



L'ensemble de ces faits nous autorise à admettre, pour représenter ce dérivé monobromé, la formule indiquée ci-dessus.

Hexahydrure d'anthracène- γ -dibromé symétrique



— Ce composé, plus soluble que l'octohydrure dibromé, se dépose après lui lorsqu'on concentre les solutions éthéro-acétiques. On le purifie par cristallisations répétées dans l'éther acétique.

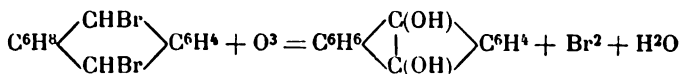
L'hexahydrure d'anthracène dibromé cristallise en très fines aiguilles légèrement jaunâtres, fusibles sans décomposition à 163° (corr.).

Analyse de l'hexahydrure d'anthracène dibromé. — Trouvé 0/0 : C, 49.19 ; H, 4.12 ; Br, 46.74 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Br}^2$: C, 49.12 ; H, 4.09 ; Br, 46.79.

Ce dérivé est peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène. Ses solutions présentent une très belle fluorescence bleue, surtout en liqueur acétique. Il ne se combine pas à l'acide picrique. Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, l'hexahydrure d'anthracène dibromé donne naissance à un alcool, le dihydro- β -oxanthranol, composé obtenu également par oxydation de l'octohydrure d'anthracène. Nous étudierons ailleurs ce composé et

nous montrerons qu'il répond à la formule $\text{C}^6\text{H}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{C(OH)} \\ | \\ \diagdown \text{C(OH)} \end{array} \text{C}^6\text{H}_4$;

ce résultat nous renseigne donc sur la position de 2 at. de brome dans la formule de l'hexahydrure dibromé ; l'équation rendant compte de l'oxydation serait la suivante :

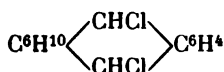


4° Action du chlore.

Le chlore agit sur l'octohydrure d'anthracène de la même façon que le brome. En introduisant, à la température ordinaire, 2 mol.

de chlore dans une solution sulfocarbonique ou chloroformique de 1 mol. d'octohydrure d'anthracène, on obtient les trois dérivés chlorés correspondant aux trois dérivés bromés décrits ci-dessus. Lors de la chloruration, on constate un fort dégagement d'acide chlorhydrique; la réaction terminée, on obtient, après élimination du dissolvant, une masse huileuse qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Des cristallisations fractionnées permettent alors d'isoler les trois composés hydroanthracéniques chlorés suivants, dont deux dérivent de l'octohydrure d'anthracène et un de l'hexahydrure d'anthracène.

Octohydrure d'anthracène- γ -dichloré symétrique



— Ce dérivé dichloré est le moins soluble; il domine en quantité. Par des cristallisations répétées dans l'éther acétique, on l'obtient tout à fait pur.

L'octohydrure d'anthracène dichloré se présente sous la forme de grandes aiguilles incolores, fusibles à 192° (corr.) sans décomposition.

Analyse de l'octohydrure d'anthracène dichloré. — Trouvé 0/0 : C, 65.72; H, 6.63; Cl, 27.98 — calculé : C, 65.88; H, 6.27; Cl, 27.84.

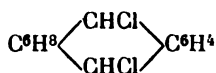
Cet octohydrure dichloré donne les mêmes réactions que l'octohydrure dibromé.

Octohydrure d'anthracène- γ -monochloré $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{array}{c} \text{CHCl} \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{C}^6\text{H}^8$.

— Ce composé, qui est un liquide sirupeux, ne s'obtient qu'en petite quantité dans la chloruration. Sa purification est difficile; cependant le produit nous a fourni les chiffres suivants :

Analyse de l'octohydrure d'anthracène monochloré. — Trouvé 0/0 : C, 75.83; H, 7.93; Cl, 16.28 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{Cl}$: C, 76.19; H, 7.70; Cl, 16.09.

L'octohydrure d'anthracène monochloré possède une coloration jaune; il est très peu entraîné par la vapeur d'eau. Il est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels. L'acide picrique le colore en rouge. Comme le dérivé monochloré correspondant, il perd, à la distillation, 1 mol. d'acide chlorhydrique en fournissant le même hexahydrure d'anthracène- β .

Hexahydrure d'anthracène-γ-dichloré symétrique

— Plus soluble que l'octohydrure dichloré, ce composé se dépose après lui dans la solution éthéro-acétique. On le purifie par cristallisation dans l'éther acétique.

L'hexahydrure d'anthracène dichloré se présente sous la forme de fines aiguilles, incolores, fusibles sans décomposition à 159° (corr.).

Analyse de l'hexahydrure d'anthracène dichloré. — Trouvé 0/0 : C, 66.29 ; H, 5.83 ; Cl, 27.96 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Cl}^2$: C, 66.66 ; H, 5.55 ; Cl, 27.77.

Ce dérivé dichloré se conduit dans les réactions comme l'hexahydrure dibromé, c'est-à-dire qu'il donne par oxydation du dihydro-β-oxanthranol.

Nous avons fait connaître les dérivés de l'octohydrure d'anthracène, engendré par l'action de l'acide sulfurique, du brome ou du chlore sur ce carbure. On a pu remarquer la facilité avec laquelle réagissent ces différents agents ; dans tous les cas envisagés, l'attaque de la molécule, ainsi que nous l'avons fait observer d'abord, s'est produite aux positions γ avec production de composés γ substitués.

5° Action de l'acide chromique.

Par oxydation au moyen de l'acide chromique, l'octohydrure d'anthracène est susceptible de fournir deux composés oxygénés hydroanthracéniques qui s'obtiennent simultanément (1). Cette oxydation chromique ne nous a fourni de bons rendements qu'après de nombreux essais. Il était nécessaire, en effet, d'éviter le plus possible la formation d'acide phtalique. Nous sommes arrivé à obtenir d'assez bons résultats en suivant ce mode opératoire :

On dissout, au bain-marie, 10 gr. de carbure dans 200 gr. d'acide acétique cristallisable. Il est préférable de n'opérer que sur ce poids relativement faible de carbure. A cette solution acétique, maintenue d'abord à 15°, on ajoute peu à peu 15 gr. d'acide chromique cristallisé dissous dans 20 gr. d'acide acétique, étendus de 5 gr. d'eau ; la liqueur prend rapidement la teinte verte de l'acétate de

(1) GODCHOT, *C. R.*, t. 140, p. 250.

chrome. Lorsque l'addition de l'acide chromique est terminée, on chauffe la solution au bain-marie pendant quelques minutes; l'oxydation est alors complète. Après refroidissement et précipitation par un grand excès d'eau froide, on constate la présence de gouttelettes, huileuses, colorées en jaune; on reprend par l'éther ordinaire, on lave la solution étherée avec de l'eau froide, puis avec une solution de carbonate de sodium. Après dessiccation de la liqueur étherée et distillation de l'éther, on obtient une masse jaunâtre que l'on dissout dans l'alcool chaud.

Cette solution alcoolique abandonne par refroidissement des grandes aiguilles jaunes, constituées, en grande partie, par un alcool dihydroanthracénique, le dihydro- β -oxanthranol $C^{14}H^{12}O^2$, sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

Quant aux eaux-mères alcooliques, elles fournissent, après concentration, un produit huileux qui renferme en très grande quantité une cétone, l'hexahydroanthrone $C^{14}H^{16}O$. Nous indiquerons, dans le chapitre suivant, les procédés qui permettent d'isoler ce composé à l'état pur.

Les rendements obtenus dans l'oxydation de l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique furent généralement les suivants :

100 gr. de carbure nous ont fourni 4 à 5 gr. de dihydro-oxanthranol et 50 gr. d'hexahydroanthrone; ce résultat nous accuse un rendement de 65 0/0 en produits oxydés; nous pensons que les 35 0/0 de perte sont dus à la formation probable d'acide orthophthalique qui est, lui-même, brûlé complètement par l'acide chromique.

Nous ferons remarquer ici que l'octohydrure d'anthracène- γ , soumis à l'action oxydante de l'acide chromique, ne se comporte pas de la même manière que l'anthracène, le dihydrure d'anthracène- γ , le tétrahydrure d'anthracène- β , l'hexahydrure d'anthracène- γ ; ces quatre carbures, en effet, dans les mêmes circonstances d'oxydation, fournissent uniquement de l'anthraquinone.

6° Oxydation par l'acide azotique.

L'octohydrure d'anthracène est attaqué avec violence par l'acide azotique concentré ($D=1.4$). Lorsqu'on met ce carbure au contact avec de l'acide azotique, on remarque aussitôt un fort dégagement de vapeurs rutilantes, accompagné d'une élévation notable de température; en même temps apparaît une coloration rouge foncé.

Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pu isoler aucun produit cristallisé dans la réaction.

Dans le but de modérer l'action de l'acide azotique, nous avons opéré sur le carbure dissous dans l'acide acétique cristallisable, mais le résultat a été aussi infructueux : aussi avons-nous renoncé pour l'instant à poursuivre l'étude de cette réaction.

**N° 105. — Hexahydroanthrone et dérivés ;
par M. Marcel GODCHOT.**

Dans le mémoire précédent, nous avons montré que l'octohydrure d'anthracène, oxydé au moyen de l'acide chromique, donnait naissance à deux composés oxygénés hydroanthracéniques : une cétone $C^{14}H^{16}O$ et un alcool diatomique $C^{14}H^{18}O^2$. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier les propriétés de cette cétone qui, comme nous le montrerons, répond à la formule de constitution d'une hexahydroanthrone $C^8H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C^8H^4$ et possède la plupart des propriétés caractéristiques attribuées aux cétones ; c'est ainsi que ce composé fournit par réduction l'alcool secondaire correspondant ; qu'il donne une oxime, une semi-carbazone ; qu'il s'unit aux aldéhydes primaires avec élimination d'une molécule d'eau ; qu'il réagit enfin sur les dérivés organo-magnésiens des carbures halogénés en donnant naissance aux alcools tertiaires prévus par la théorie.

Hexahydroanthrone $C^8H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C^8H^4$. — L'hexahydroanthrone s'obtient par oxydation de l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide chromique. Pour obtenir ce composé à l'état pur, nous avons employé indifféremment l'un et l'autre des deux procédés suivants :

Le premier procédé consiste à effectuer dans le vide une distillation fractionnée du produit brut, résultant de l'oxydation du carbure ; cette opération permet de séparer l'hexahydroanthrone des composés qui l'accompagnent ; ceux-ci sont constitués principalement par de l'octohydrure d'anthracène non oxydé et par un peu de dihydro- β -oxanthranol. Si l'on effectue cette distillation sous une pression de 25 mm., le carbure distillant le premier passe vers 190° ; on recueille ensuite séparément la portion, bouillant entre 220 - 225° , qui renferme la cétone presque pure ; si l'on arrête alors la distillation, le dihydrooxanthranol, moins volatil, reste dans le

ballon. Une nouvelle distillation de la portion 220-225° fournit l'hexahydroanthrone dans un grand état de pureté.

Le second procédé, très commode, est basé sur la propriété que possède l'hexahydroanthrone, en tant que cétone, de fournir, soit une oxime, soit une semicarbazone; ces derniers composés sont cristallisés, assez peu solubles; il est dès lors facile de les isoler à l'état pur. Nous décrirons ailleurs leur mode de préparation; or, par décomposition de l'hexahydroanthrone-oxime ou de l'hexahydroanthrone-semicarbazone au moyen des acides dilués, on obtient la cétone tout à fait pure.

L'hexahydroanthrone, purifiée par l'un ou l'autre des procédés ci-dessus, cristallise en petites aiguilles, dures, transparentes, légèrement jaunâtres; elle fond à 45°,5 et distille sans décomposition vers 222°-225° sous une pression de 25 mm.

Analyse de l'hexahydroanthrone.—Trouvé 0/0 : C, 83.75; H, 8.17 — calculé pour $C^{14}H^{16}O$: C, 84; H, 8.

L'hexahydroanthrone est très soluble dans l'éther ordinaire, l'alcool, le benzène, l'acide acétique. La vapeur d'eau ne l'entraîne que très difficilement. Elle donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, ainsi que la liqueur cupro-alkaline; cette réduction s'effectue lentement à la température ordinaire, très rapidement à 100°. L'hexahydroanthrone ne se combine pas au bisulfite de sodium.

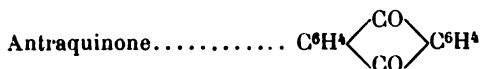
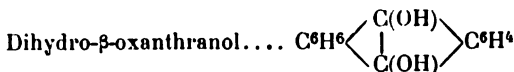
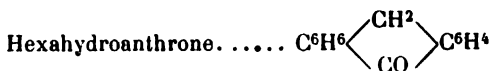
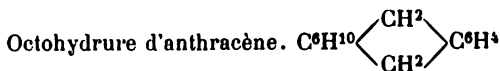
1° Action des agents oxydants.

Par oxydation, l'hexahydroanthrone est susceptible de se transformer en dihydro- β -oxanthranol $C^6H^6 \begin{matrix} \diagup C(OH) \\ | \\ C(OH) \diagdown \end{matrix} C^6H^4$.

Si l'on oxyde l'hexahydroanthrone au moyen de l'acide chromique en milieu acétique et si l'on opère à la température de 100°, on constate en effet que la majeure partie du produit résultant de cette oxydation est constituée par du dihydro- β -oxanthranol, alcool diatomique obtenu antérieurement lors de l'oxydation directe de l'octohydrure d'anthracène; on remarque également la présence d'un peu d'anthraquinone qui, comme nous le montrerons plus loin, résulte d'une oxydation plus profonde du dihydroxanthranol.

Cette transformation de l'hexahydroanthrone en dihydrooxanthranol nous explique la présence simultanée de ces deux composés dans le produit brut résultant de l'oxydation directe de l'octohydrure d'anthracène; elle confirmera en outre l'exactitude de la formule que nous attribuerons au dihydro- β -oxanthranol.

Les différents composés de l'oxydation de l'octohydrure d'anthracène sont donc successivement les suivants :



Les rendements atteints dans cette transformation de l'hexahydroanthrone en dihydrooxanthranol ne dépassent guère 10 0/0 ; il est vraisemblable que l'hexahydroanthrone se comporte dans l'oxydation comme l'octohydrure d'anthracène lui-même ; une certaine quantité du produit doit être brûlé complètement.

2° Action des agents réducteurs.

L'hexahydroanthrone présente une très grande stabilité vis-à-vis de certains agents de réduction ; c'est ainsi que l'étain et l'acide chlorhydrique, la poudre de zinc et l'acide acétique sans action sur elle. Nous avons pu néanmoins réduire ce composé par deux procédés.

La première méthode consiste dans l'application à l'hexahydroanthrone de la réaction de MM. Sabatier et Senderens. Si l'on effectue, en effet, l'hydrogénation catalytique à la température de 200°, on constate la formation de vapeur d'eau et production d'un carbure que nous avons reconnu être de l'octohydrure d'anthracène.

La seconde méthode est basée sur l'emploi de l'alcool absolu et du sodium comme agent de réduction ; elle nous a permis de préparer l'alcool secondaire correspondant à l'hexahydroanthrone (1).

Octohydroanthranol $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{array}{c} \diagup \text{CHOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$. — Cet alcool s'obtient par hydrogénation de l'hexahydroanthrone au moyen de l'alcool absolu et du sodium.

(1) GODCHOT. *C. R.*, t. 162, p. 1202.

On dissout 1 partie d'hexahydroanthrone dans 10 parties d'alcool absolu ; à la solution maintenue au bain-marie, on ajoute 1 partie de sodium coupé en morceaux ; la liqueur, incolore, prend peu à peu une teinte brune. La réduction terminée, après addition d'eau froide, on reprend par l'éther ordinaire l'huile qui surnage. La solution étherée, lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur du sulfate de sodium sec, est évaporée ; la masse huileuse, résultant de l'évaporation, ne tarde pas à cristalliser. Par des cristallisations répétées dans l'alcool faible, on obtient l'octohydroanthranol dans un grand état de pureté. Les rendements sont très voisins de ceux exigés par la théorie.

L'octohydroanthranol est constitué par de petites aiguilles, groupées en rosettes, légèrement jaunâtres, fusibles vers 81-82°.

Analyse de l'octohydroanthranol.—Trouvé 0/0 : C, 82.70 et 82.90 ; H, 8.99 et 9.03 — calculé pour $C^{14}H^{18}O$: C, 83.16 ; H, 8.91.

Ce composé diffère de l'anthranol ordinaire $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \\ | \\ CH \end{smallmatrix} \diagdown C^6H^4$ par la présence dans sa molécule de 8 at. d'hydrogène au plus ; il constitue donc bien l'octohydroanthranol. Ses propriétés rappellent d'ailleurs celles attribuées par von Perger au dihydroanthranol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CHOH \\ | \\ CH^2 \end{smallmatrix} \diagdown C^6H^4$ (1).

L'octohydroanthranol est très soluble dans tous les dissolvants usuels. Il donne une coloration rouge avec l'acide picrique. Distillé, même dans le vide, cet alcool perd rapidement 1 mol. d'eau, en donnant un carbure qui se trouve être un hexahydrure d'anthracène.

La même transformation s'effectue dans d'autres circonstances : une solution alcoolique d'octohydroanthranol, maintenue à l'ébullition en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, laisse déposer ce même hydrure par refroidissement ; il en est de même si l'on chauffe l'octohydroanthranol au contact soit d'anhydride benzoïque ou acétique, soit de chlorure benzoïque ou acétique. Cette facile déshydratation explique les difficultés qui s'opposent à la préparation des éthers de cet alcool.

Uréthane phénylique de l'octohydroanthranol $CO \begin{smallmatrix} \diagup NH.C^6H^5 \\ | \\ OC^{14}H^{17} \end{smallmatrix} \diagdown$ —

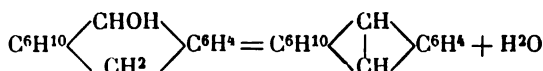
Cet uréthane se précipite lorsqu'à une solution d'octohydroanthranol dans l'éther de pétrole on ajoute de l'isocyanate de phényle.

(1) Von PERGER. *J. prakt. Chem.*, 2^e série, t. 23, p. 137.

dissous dans le même dissolvant. Par cristallisations répétées dans l'acétone, on obtient l'uréthane tout à fait pur. Il se présente alors sous la forme de belles aiguilles, incolores, fusibles vers 151-152°.

Analyse de l'uréthane phénylique de l'octohydroanthranol. — Trouvé 0/0 : N, 4.53 — calculé pour $C^{21}H^{23}O^2N$: N, 4.40.

Hexahydrure d'anthracène-β $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ | \\ CH \diagdown \end{smallmatrix} C^6H^4$. — On obtient ce carbure au moyen de l'octohydroanthranol, en utilisant une des réactions de déshydratation citées plus haut :



Nous avons signalé également qu'il était possible de préparer cet hydrure en partant, soit de l'octohydrure d'anthracène monochloré ou monobromé, soit de l'octohydroanthracène sulfonate de sodium. La déshydratation de l'octohydroanthranol par simple distillation est le procédé de préparation qui nous a procuré cet hexahydrure le plus facilement et dans le plus grand état de pureté.

L'hexahydrure d'anthracène-β cristallise en petites tables, incolores, fondant vers 66°,5 ; il distille sans décomposition vers 303-306° sous la pression ordinaire.

Analyse de l'hexahydrure d'anthracène-β. — Trouvé 0/0 : C, 91.10 et 91.18 ; H, 9.12 et 9.07 — calculé pour $C^{14}H^{16}$: C, 91.30 ; H, 8.70.

Ce carbure ne se dissout pas dans l'eau ; ses meilleurs dissolvants à chaud sont : l'alcool, l'acide acétique, le benzène. Ses solutions présentent une très belle fluorescence bleue.

Cet hexahydrure d'anthracène est l'isomère d'un hexahydrure, obtenu par Græbe et Liebermann, en hydrogénant, en tube scellé et à 250°, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, l'anthracène ou le dihydrure d'anthracène (1). Ces deux hydrocarbures présentent des propriétés très différentes.

L'hexahydrure d'anthracène de Græbe et Liebermann, fusible à 63°, possède une des deux formules suivantes : $C^6H^8 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ | \\ CH_2 \diagdown \end{smallmatrix} C^6H^4$ ou $C^6H^6 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ | \\ CH_2 \diagdown \end{smallmatrix} C^6H^6$; on peut dès lors l'appeler *hexahydrure*

(1) GRÆBE et LIEBERMANN. *Lieb. Ann.*, t. 7, Suppl., p. 257.

d'anthracène- γ , car la liaison en γ est saturée par 2 at. d'hydrogène. Cet hexahydrure- γ perd aisément 6 at. d'hydrogène dans diverses réactions où il donne des dérivés anthracéniques; par exemple, l'oxydation chromique le transforme en anthraquinone; de même, sous l'action du chlore ou du brome, il perd de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique en fournissant le dichloroanthracène- γ ou le dibromoanthracène- γ . Il se conduit comme le dihydrure d'anthracène- γ ou l'anthracène.

L'hexahydrure d'anthracène, obtenu par déshydratation de l'octohydroanthranol, se comporte bien différemment vis-à-vis des mêmes réactifs. Possédant la formule $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{smallmatrix} C^6H^4$, nous le distinguerons du carbure précédent en le nommant *hexahydrure β* .

L'hexahydrure d'anthracène- β donne, en effet, dans diverses circonstances, des dérivés hydroanthracéniques.

Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il fournit le dihydro- β -oxanthranol $C^6H^6 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{C(OH)} \end{smallmatrix} C^6H^4$, composé que nous avons obtenu antérieurement par oxydation de l'octohydrure d'anthracène et de l'hexahydroanthrone.

En solution acétique ou chloroformique, l'hexahydrure β fixe 2 at. de brome ou de chlore, sans départ de HCl ou de HBr, en donnant des composés bromés ou chlorés tels que $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CHBr} \\ | \\ \text{CHBr} \end{smallmatrix} C^6H^4$ et $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CHCl} \\ | \\ \text{CHCl} \end{smallmatrix} C^6H^4$. Ce dibromure et ce dichlorure d'hexahydrure d'anthracène β se trouvent être respectivement identiques avec les octohydrures d'anthracène dibromé et dichloré, préparés par nous au moyen de l'octohydrure d'anthracène et décrits précédemment. Ce nouveau mode de formation de ces dérivés halogénés nous a permis d'être fixé sur la position des atomes de brome et de chlore dans le noyau.

3° Action du brome.

Le brome réagit, dès la température ordinaire, sur l'hexahydroanthrone en donnant naissance à un composé dibromé.

Dibromohexahydroanthrone $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CBr}_2 \end{smallmatrix} C^6H^4$. — On obtient ce composé en ajoutant goutte à goutte 2 mol. de brome à une solution sulfocarbonique ou acétique renfermant 1 mol. d'hexahy-

droanthrone. On maintient la température de la liqueur à 15°; on constate un fort dégagement d'acide bromhydrique. La bromuration terminée, on obtient, après élimination du dissolvant, une masse huileuse qui, lavée à l'eau, puis à la soude diluée, est reprise par l'alcool tiède. Par refroidissement, la dibromohexahydroanthrone se dépose. Des cristallisations répétées dans l'acétone permettent de l'obtenir dans un grand état de pureté. La dibromohexahydroanthrone se présente alors sous la forme de petites tables, incolores, fusibles à 123-124°.

Analyse de la dibromohexahydroanthrone. — Trouvé 0/0 : C, 46.91 ; H, 4.07 ; Br, 44.81 — calculé pour $C^{14}H^{14}Br^2O$: C, 46.92 ; H, 3.91 ; Br, 44.69.

Ce dérivé dibromé est très soluble dans la plupart des dissolvants. Ses solutions ne présentent pas de fluorescence. Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il fournit un peu d'anthraquinone, mais la plus grande partie du produit est brûlée complètement.

Nous signalerons ici une particularité intéressante, qui nous a semblé être générale pour tous les dérivés γ substitués de l'hexahydroanthrone. L'hexahydroanthrone, comme nous le montrerons plus loin, donne très facilement une oxime et une semicarbazone; or, la dibromohexahydroanthrone n'en fournit pas. Il résulte de ce fait que les propriétés cétoniques de l'hexahydroanthrone sont fortement atténuées lorsque les atomes d'hydrogène unis au deuxième carbone γ sont substitués par d'autres radicaux.

Cette dernière observation est d'ailleurs applicable aux dérivés de l'anthrone ordinaire, tels que la dibromoanthrone, la diméthylanthrone, la diphénylanthrone, qui ne se combinent ni avec l'oxyammoniaque, ni avec la semicarbazide.

4° Action de la semicarbazide.

L'hexahydroanthrone se combine avec la semicarbazide en donnant naissance à une semicarbazone.

Hexahydroanthrone-semicarbazone $CO \begin{smallmatrix} \text{NH.NH}^2 \\ \text{N.C}^{14}\text{H}^{16} \end{smallmatrix}$. — Ce composé se prépare en ajoutant 1 mol. d'acétate de semicarbazide dissoute dans l'eau à une solution alcoolique renfermant 1 mol. d'hexahydroanthrone. La réaction est terminée après quelques minutes d'ébullition. Par refroidissement de la solution, la semicarbazone, peu soluble, se dépose aussitôt; on la purifie en la faisant cristal-

liser à nouveau dans l'alcool faible. Les rendements obtenus dans cette réaction sont quantitatifs.

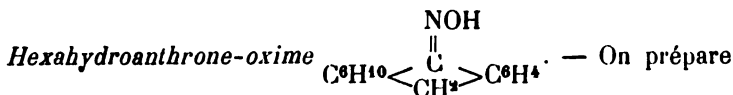
La semicarbazone de l'hexahydroanthrone cristallise en petites aiguilles très fines, légèrement jaunâtres, fusibles à 250°.

Dosage de l'azote dans l'hexahydroanthrone-semicarbazone. — Trouvé 0/0 : N, 16.45 — calculé pour $C^{15}H^{19}N^3O$: N, 16.34.

L'hexahydroanthrone-semicarbazone est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Traitée par l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, elle fournit la cétone tout à fait pure et du sulfate de semicarbazide.

5° Action de l'oxyammoniaque.

L'oxyammoniaque, en solution légèrement alcaline, se combine à l'hexahydroanthrone pour donner une oxime (1).

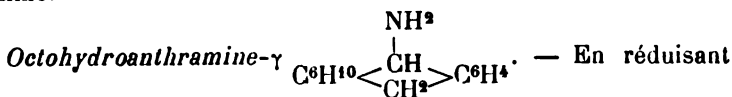


ce composé en ajoutant 1 mol. d'acétate d'hydroxylamine, dissoute dans l'eau, à une solution alcoolique renfermant 1 mol. d'hexahydroanthrone ; on additionne la liqueur de quelques gouttes d'une lessive alcaline. La réaction s'effectue rapidement à chaud et est terminée après 1 heure d'ébullition. On évapore à sec le mélange et l'on reprend le résidu par l'éther. Par concentration du dissolvant, l'oxime cristallise ; on la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. Les rendements en oxime dépassent 95 0/0.

L'oxime de l'hexahydroanthrone se présente sous la forme de petites aiguilles, incolores, fusibles à 143°.

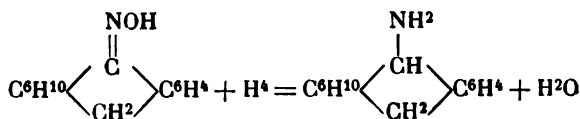
Analyse de l'hexahydroanthrone-oxime. — Trouvé 0/0 : C, 78.32 ; H, 7.99 ; N, 6.25 — calculé pour $C^{14}H^{16}NO$: C, 78.13 ; H, 7.90 ; N, 6.51.

L'hexahydroanthrone-oxime est assez soluble dans l'éther, la ligroïne, peu dans l'alcool faible. Comme l'hexahydroanthrone-semicarbazone, elle peut servir à obtenir l'hexahydroanthrone tout à fait pure ; il suffit de la chauffer au contact de l'acide sulfurique dilué pour régénérer la cétone avec formation de sulfate d'hydroxylamine.



(1) GODCHOT. *C. R.*, t. 141, p. 1028.

l'oxime précédente en solution alcoolique par le sodium, on obtient l'amine correspondante :



A 10 gr. d'hexahydroanthrone dissoute dans 150 gr. d'alcool absolu, on ajoute peu à peu 20 gr. de sodium, coupé en morceaux. La réaction, vive au début, diminue rapidement d'intensité ; on chauffe quelques heures au bain-marie jusqu'à complète dissolution du métal. On précipite par l'eau et l'on épuise ensuite par l'éther ; la solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium sec, puis distillée ; on dissout le produit huileux restant dans l'alcool absolu et la liqueur ainsi obtenue est saturée de gaz chlorhydrique sec. Le chlorhydrate de l'amine formé cristallise peu à peu ; il est purifié par des cristallisations répétées dans l'eau. Par addition de potasse en excès à une solution aqueuse de chlorhydrate, on obtient l'amine tout à fait pure.

L'octohydroanthramine- γ constitue un liquide légèrement jaunâtre, bouillant vers 182° sous une pression de 12 mm. Elle est fortement basique : aussi se carbonate-t-elle très rapidement à l'air.

Analyse de l'octohydroanthramine- γ . — Trouvé 0/0 : C, 83.64 ; H, 9.68 ; N, 6.68 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{19}\text{N}$: C, 83.58 ; H, 9.45 ; N, 6.96.

L'octohydroanthramine- γ donne avec les acides des sels bien cristallisés.

Chlorhydrate de l'octohydroanthramine- γ $\text{C}^{14}\text{H}^{17}.\text{NH}_2.\text{HCl}$. — Il se présente sous la forme de petits prismes, incolores, qui se décomposent avant de fondre vers 188°. Ce sel est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate d'octohydroanthramine. — Trouvé 0/0 : Cl, 14.75 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{NCl}$: Cl, 14.94.

Picrate d'octohydroanthramine- γ $\text{C}^{14}\text{H}^{17}.\text{NH}_2.\text{C}^6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$. — Il cristallise en petites aiguilles, brun jaunâtre, fusibles à 212°, très solubles dans l'alcool, moins dans l'éther de pétrole.

Dosage de l'azote dans le picrate d'octohydroanthramine. — Trouvé 0/0 : N, 12.77 — calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{O}_7\text{N}_4$: N, 12.96.

Acétyl-octohydroanthramine-γ $\text{C}_6\text{H}^{10} \begin{smallmatrix} \text{NH.COCH}^3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}^4$. — Ce dérivé

est l'amide acétique de l'octohydroanthramine ; il s'obtient en soumettant à une douce température une solution d'octohydroanthramine dans l'anhydride acétique. Par refroidissement de la solution, il se précipite ; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

L'octohydroanthramine-γ constitue de belles aiguilles, incolores, très solubles dans le benzène, l'éther, le chloroforme. Il fond à 183° sans décomposition.

Dosage de l'azote dans l'acétyloctohydroanthramine. — Trouvé 0/0 : N, 5.98 — calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{21}\text{ON}$: N, 5.75.

6° Action de la phénylhydrazine.

Si l'on ajoute 1 mol. d'acétate de phénylhydrazine dissoute dans l'eau à une solution alcoolique renfermant 1 mol. d'hexahydroanthrone, on obtient, après quelques minutes d'ébullition, un abondant dépôt cristallin. Ces cristaux, qui sont constitués vraisemblablement par le phénylhydrazone de l'hexahydroanthrone, n'ont pu être soumis à l'analyse ; ils s'altèrent, en effet, très rapidement.

Nous avons déjà fait connaître (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1-2, n° 4, p. 121) les résultats obtenus en faisant réagir sur l'hexahydroanthrone les aldéhydes aromatiques, ainsi que les composés magnésiens des carbures halogénés. Cette étude nous a conduit à admettre, pour représenter l'octohydruure d'anthracène, la formule de constitution $\text{C}_6\text{H}^{10} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}^4$.

N° 106. — Dihydro-β-oxyanthranol et dérivés ; par M. Marcel GODCHOT.

Nous avons montré plus haut que l'octohydruure d'anthracène était susceptible de fournir, par oxydation au moyen de l'acide chromique, deux composés oxygénés hydroanthracéniques : un acétone, l'hexahydroanthrone, et un alcool, qui se trouve être un dihydro-β-oxyanthranol. Nous étudierons ici les propriétés de ce dernier composé, ainsi que les dérivés qui s'y rattachent. Nous rappellerons auparavant que Schulze a donné le nom de β-oxan-

thranol à l'alcool tertiaire diatomique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \\ | \\ \diagdown C(OH) \end{smallmatrix} C^6H^4$, qu'il préparait en oxydant l'anthracène au moyen du peroxyde de plomb et de l'acide acétique (1). L'alcool que nous avons obtenu est un dérivé dihydrogéné de ce β -oxanthranol.

Dihydro- β -oxanthranol $C^6H^6 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \\ | \\ \diagdown C(OH) \end{smallmatrix} C^6H^4$. — Nous avons isolé cet alcool parmi les produits d'oxydation de l'octohydrure d'anthracène, obtenus en oxydant ce carbure au moyen de l'acide chromique.

Le dihydro- β -oxanthranol s'obtient également, comme nous l'avons indiqué antérieurement, en oxydant par l'acide chromique les hexahydrures d'anthracène halogénés, l'hexahydroanthrone, l'hexahydrure d'anthracène- β .

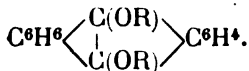
Quel que soit son mode d'obtention, le dihydro-oxanthranol se purifie par cristallisations répétées dans l'éther acétique. Il cristallise en belles aiguilles prismatiques, jaune d'or, fusibles à 158° , 5 et sublimes au-dessus de leur point de fusion.

Analyse du dihydro- β -oxanthranol. — Trouvé 0/0 : C, 79.02 et 78.96 ; H, 5.96 et 5.81 — calculé pour $C^{14}H^{12}O^2$: C, 79.24 ; H, 5.60.

Le dihydro- β -oxanthranol se dissout facilement à chaud dans l'alcool, le benzène et ses homologues, l'éther acétique. Ses solutions virent au rouge foncé lorsqu'on y ajoute une trace d'alcali. Il donne une coloration rouge avec l'acide sulfurique. Les réactions suivantes nous ont permis de lui attribuer la formule indiquée ci-dessus.

1° *Éthérification.*

A. *Éthers-sels.* — Le dihydro- β -oxanthranol possède deux fonctions alcooliques ; il est susceptible, en effet, de donner naissance à des éthers sels à 2 mol. d'acides, possédant la formule générale



Diacétyl-dihydro- β -oxanthranol $C^6H^6 \begin{smallmatrix} \diagup C(OCOCH^3) \\ | \\ \diagdown C(OCOCH^3) \end{smallmatrix} C^6H^4$. —

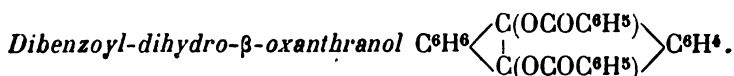
Nous avons préparé cet éther par action de l'anhydride acétique sur le dihydro- β -oxanthranol. Le mélange de l'alcool et de l'anhy-

(1) SCHULZE. *D. ch. G.*, t. 13, p. 3036.

drude, renfermant un excès de ce dernier, est porté à l'ébullition pendant plusieurs heures. On lave à plusieurs reprises avec de l'eau le produit refroidi; on fait ensuite cristalliser dans l'éther acétique. Le diacétyl-dihydro- β -oxanthranol se présente en beaux cristaux, incolores, fusibles à 220°.

Analyse du diacétyl-dihydro- β -oxanthranol. — Trouvé 0/0 : C, 72.65 ; H, 5.69 — calculé pour $C^{18}H^{16}O^4$: C, 73.97 ; H, 5.40.

Ce composé est assez peu soluble à chaud dans l'alcool, beaucoup plus dans le benzène et dans l'éther acétique. Ses solutions possèdent une très belle fluorescence bleue. Il se dissout dans les lessives alcalines diluées en donnant le sel correspondant.



— L'éther dibenzoïque a été préparé par action de l'anhydride benzoïque en excès sur le dihydro- β -oxanthranol à 175°; 5 gr. de dihydro-oxanthranol et 10 gr. d'anhydride benzoïque sont chauffés 12 heures, en tube scellé, à 175°. Le produit résultant est laissé en contact pendant 24 heures avec l'eau qui dissout l'acide benzoïque; après filtration, on reprend le résidu insoluble dans l'éther acétique chaud; par refroidissement, le dibenzoyl-dihydro- β -oxanthranol cristallise en petites aiguilles, incolores, fusibles à 255° en se décomposant partiellement.

Analyse du dibenzoyl-dihydro- β -oxanthranol. — Trouvé 0/0 : C, 79.83 ; H, 4.95 — calculé pour $C^{28}H^{20}O^4$: C, 80 ; H, 4.76.

Ce dérivé benzoylé est peu soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup plus dans le benzène ou l'éther acétique.

B. Éthers-oxydes. — Nous avons cherché à préparer quelques éthers-oxydes du dihydro- β -oxanthranol. Dans ce but, nous avons appliqué à cet alcool le procédé qui avait réussi à Schulze dans l'éthérification du β -oxanthranol ordinaire et qui consiste à faire bouillir, dans un appareil à reflux, de l'oxanthranol en solution alcaline avec un iodure alcoolique (1). Cette méthode ne nous a pas donné de résultats satisfaisants. Avec l'iodure d'éthyle, néanmoins, nous avons pu isoler un composé éthéré, cristallisé en petites aiguilles, fusibles vers 180°, avec décomposition; la quantité trop faible de la matière obtenue n'en a pas permis l'analyse.

(1) SCHULZE. *D. ch. G.*, t. 18, p. 3036.

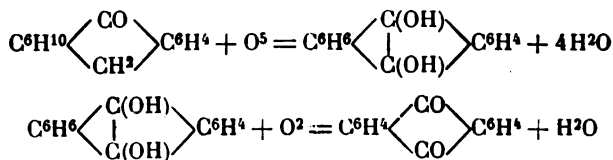
Dans l'espoir d'obtenir de meilleurs rendements, nous avons eu recours, mais sans plus de succès, au procédé indiqué par Kolbe pour préparer l'éther éthyphénylique et qui consiste à chauffer un mélange équimoléculaire de phénol, d'éthylsulfate de sodium et de soude caustique (1); ce procédé d'éthérification ne nous a fourni aucun résultat dans le cas du dihydro- β -oxanthranol.

Le β -oxanthranol de Schulze fournit donc des éthers-oxydes bien plus facilement que le dihydro- β -oxanthranol. Il existe une autre différence importante entre ces deux alcools; l'oxanthranol ordinaire s'oxyde très facilement à l'air en se transformant en anthraquinone; il n'en est pas de même du dihydro-oxanthranol qui, possédant au contraire une assez grande stabilité, ne subit cette transformation que sous l'influence de l'acide chromique ou du brome à la température de 100°.

2° Oxydation.

Lorsqu'on soumet le dihydro- β -oxanthranol, dissous dans l'acide acétique, à l'action oxydante et prolongée de l'acide chromique, on obtient, si l'on opère à 100°, une petite quantité d'anthraquinone.

Nous avons signalé plus haut que l'hexahydroanthrone donnait par oxydation du dihydro- β -oxanthranol. Nous pouvons donc représenter ces oxydations successives par les équations suivantes :



Le brome réagit également sur le dihydro- β -oxanthranol comme un agent d'oxydation : si l'on chauffe, en effet, 5 gr. de cet alcool avec 10 gr. de brome, en tube scellé, à 100°, on constate la formation d'acide bromhydrique et la production d'anthraquinone avec un rendement presque quantitatif.

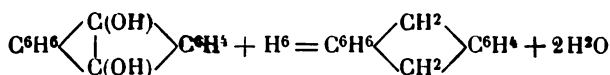
3° Réduction.

Le dihydro- β -oxanthranol présente une assez grande stabilité vis-à-vis de certains agents de réduction, tels que le zinc et l'acide acétique, le zinc et l'ammoniaque, l'alcool absolu et le sodium.

(1) KOLBE. *J. pr.*, 2° série, t. 27, p. 424.

Ces divers réducteurs sont, en effet, sans action sur lui. Il n'en est plus de même si l'on emploie l'acide iodhydrique, qui le transforme en tétrahydrure d'anthracène- γ .

Tétrahydrure d'anthracène- γ $\text{C}^6\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4$. — On obtient cet **hydrure** par réduction du dihydro- β -oxanthranol au moyen de l'acide iodhydrique :



Il suffit de maintenir à l'ébullition, pendant 1 heure, 1 partie de dihydro-oxanthranol avec 4 parties d'acide iodhydrique ($D = 1.7$). La réaction terminée, on précipite par l'eau; on sépare le précipité qui, lavé plusieurs fois à l'eau, puis à la soude diluée, est repris ensuite par l'alcool chaud. Par refroidissement, on obtient des petites tables, incolores, fusibles à 104° , qui constituent le tétrahydrure d'anthracène- γ .

Analyse du tétrahydrure d'anthracène- γ . — Trouvé 0/0 : C, 92.34; H, 8.11 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{14}$: C, 92.30; H, 7.7.

Le tétrahydrure d'anthracène- γ est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels; ses solutions ne sont pas fluorescentes. Il est l'isomère d'un tétrahydrure d'anthracène, fusible à 89° , obtenu par nous en hydrogénant l'anthracène au moyen du nickel et que nous avons désigné sous le nom de *tétrahydrure β* . Ces deux tétrahydrures présentent des propriétés physiques et chimiques nettement différentes.

Nous rappellerons brièvement les propriétés du tétrahydrure d'anthracène- β . Ce carbure est peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique; ses solutions présentent une superbe fluorescence bleue. Il perd aisément 4 at. d'hydrogène dans diverses réactions où il donne des dérivés de l'anthracène; c'est ainsi que l'oxydation chromique le transforme en anthraquinone; de même, le chlore ou le brome, en réagissant sur lui, fournissent le dichloro-anthracène- γ ou le dibromo-anthracène- γ .

Le tétrahydrure d'anthracène- γ , au contraire, est susceptible d'engendrer des composés hydroanthracéniques sous l'action des mêmes réactifs : l'oxydation chromique le transforme en dihydro- β -oxanthranol, dont il dérive; le chlore et le brome réagissent facilement sur lui, dès la température ordinaire, en donnant des produits de substitution; avec le brome, par exemple, on obtient un dérivé dibromé.

Tétrahydrure d'anthracène-γ dibromé $C^6H^6 \begin{smallmatrix} <CHBr> \\ <CHBr> \end{smallmatrix} C^6H^4$. —

Ce composé s'obtient lorsqu'on ajoute goutte à goutte 2 mol. de brome à 1 mol. de tétrahydrure d'anthracène-γ dissous dans le sulfure de carbone. On constate un dégagement d'acide bromhydrique; la réaction terminée, on obtient, après élimination du dissolvant, une masse cristalline qui, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est reprise par l'éther acétique chaud. Le dérivé dibromé se dépose cristallisé en grandes aiguilles, légèrement jaunes, fusibles à 169°.

Analyse du tétrahydrure d'anthracène-γ dibromé. — Trouvé 0/0 : C, 49.23 ; H, 3.63 ; Br, 47.22 — calculé pour $C^{14}H^{12}Br^2$: C, 49.41 ; H, 3.51 ; Br, 47.07.

Le tétrahydrure d'anthracène-γ dibromé est peu soluble dans l'alcool chaud ; il se dissout beaucoup plus facilement dans l'éther acétique, le benzène.

Très stable, il ne cède pas de brome à la potasse aqueuse ou alcoolique à 200°.

Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, il donne le dihydro-β-oxanthranol.

N° 107. — Perhydrure d'anthracène ; par M. Marcel GODCHOT.

Le perhydrure d'anthracène constitue le tétradécahydrure d'anthracène ; il répond à la formule $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} <CH^2> \\ <CH^2> \end{smallmatrix} C^6H^{10}$. Nous rappellerons que Lucas (1), le premier, prépara ce carbure en chauffant pendant 12 heures, en tube scellé, à 250°, 1 partie d'anthracène avec 1 partie de phosphore rouge et 5 parties d'acide iodhydrique ($D=1.7$).

Préparation. — Au début de ce mémoire, nous avons fait connaître la préparation du perhydrure d'anthracène au moyen de la réaction de MM. Sabatier et Senderens. Nous avons montré que l'octohydrure d'anthracène, soumis à l'action hydrogénante d'un nickel très actif, chauffé à 175°, était susceptible de fixer à nouveau 6 at. d'hydrogène pour donner naissance au perhydrure d'anthracène. Le carbure ainsi obtenu possède les propriétés attribuées par Lucas à ce composé.

(1) LUCAS. *D. ch. G.*, t. 21, p. 2510.

Nous avons réussi également à préparer le perhydrure d'anthracène en hydrogénant l'octohydrure d'anthracène au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. Il suffit de chauffer pendant 12 heures, en tube scellé, 1 partie d'octohydrure avec 1 partie de phosphore rouge et 4 parties d'acide iodhydrique ($D = 1.7$), à la température de 250° .

Le perhydrure d'anthracène, purifié par cristallisations répétées dans l'alcool, cristallise en petites tables, incolores, fusibles à 88° et bouillant à 270° sans décomposition sous la pression ordinaire.

Analyse du perhydrure d'anthracène. — Trouvé 0/0 : C, 87.37 ; H, 12.52 — calculé pour $C^{14}H^{24}$: C, 87.50 ; H, 12.50.

En utilisant l'un ou l'autre des deux procédés d'obtention du perhydrure d'anthracène que nous venons d'indiquer, nous avons eu l'occasion de constater la formation d'un carbure liquide, signalé également par Lucas dans l'hydrogénation directe de l'anthracène. Il ne nous a pas été permis jusqu'ici d'isoler ce carbure liquide à l'état de pureté absolue ; nous ajouterons cependant que la portion de ce carbure, distillant entre $145-150^{\circ}$ sous une pression de 15 mm., nous a donné à l'analyse des chiffres très voisins de ceux correspondant à la formule d'un dodécahydrure d'anthracène : $C^{14}H^{22}$.

Analyse du carbure liquide ($145-150^{\circ}$ sous 15 mm.). — Trouvé 0/0 : C, 89.20 ; H, 10.97 — calculé pour $C^{14}H^{22}$: C, 88.47 ; H, 11.34.

Il est vraisemblable que ce carbure liquide renferme en dissolution, comme impureté, une petite quantité d'octohydrure d'anthracène.

Propriétés. — Nous avons retrouvé pour le perhydrure d'anthracène la plupart des propriétés que Lucas avait attribuées à ce composé. Le perhydrure d'anthracène est assez soluble à chaud dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique. Ses solutions ne présentent pas de fluorescence. La vapeur d'eau l'entraîne assez facilement. Il ne se combine pas à l'acide picrique. Le perhydrure d'anthracène est doué d'une grande stabilité vis-à-vis les halogènes ; le brome, par exemple, n'a aucune action sur lui, même à 100° , en présence d'iode. Le perhydrure d'anthracène ne se comporte donc pas, vis-à-vis du brome, comme les autres hydrures d'anthracène ; nous avons montré, en effet, que ceux-ci fournissaient très facilement des dérivés bromés substitués. Nous avons constaté, au contraire, que le perhydrure d'anthracène ne présen-

tait aucune stabilité vis-à-vis les agents oxydants, tels que l'acide chromique ou le permanganate de potassium. Lorsqu'on oxyde le perhydruure d'anthracène au moyen de l'acide chromique en milieu acétique, on n'obtient aucun produit d'oxydation : le carbure est brûlé complètement sans qu'il nous ait été possible d'isoler aucun produit intermédiaire. On constate le même phénomène lorsqu'on utilise le permanganate de potassium comme agent d'oxydation. Ce dernier fait s'accorde avec l'observation que nous avons faite au sujet de l'octohydruure d'anthracène. Nous avons montré que ce dernier carbure se transformait partiellement par oxydation en acide orthophtalique, et nous avons attribué ce résultat à la présence dans la molécule anthracénique des atomes d'hydrogène d'addition. Dans le cas du perhydruure d'anthracène, carbure plus riche en hydrogène, il n'est pas surprenant que l'oxydation de la molécule se produise plus facilement encore et ne s'arrête qu'après avoir brûlé complètement les trois noyaux.

[Travail fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch
(Ecole de pharmacie).]

N° 108. Action de la phénylhydrazine sur le benzoylglyoxylate d'éthyle; par M. A. WAHL.

Le benzoylglyoxylate d'éthyle $C^6H^5-CO.CO.COOC^2H^5$ dont j'ai indiqué la préparation et quelques-unes des propriétés (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 461) est capable de réagir, par suite de sa nature doublement cétonique, avec la phénylhydrazine.

Suivant les conditions de l'expérience et les proportions relatives des corps réagissants, cette réaction peut fournir des composés très différents.

Réaction en solution acétique étendue. — Si, à du benzoylglyoxylate d'éthyle dissous dans l'acide acétique étendu d'eau, de manière à former une solution homogène, on ajoute 1 molécule de phénylhydrazine également dissoute dans l'acide acétique étendu et froid, il se précipite une huile colorée. La coloration de ce produit est d'autant plus foncée que la température, lors de la réaction, s'est élevée davantage. Après un repos de quelques heures, cette huile s'épaissit et finit par se concréter entièrement en une masse cristalline faiblement jaune. Celle-ci est essorée, lavée et purifiée par recristallisation dans l'alcool. On obtient alors des aiguilles à peu près blanches fondant à 89-90°, en donnant un liquide jaune.

Analyses. — (I) 0^{gr},2508 de substance ont dégagé 19^{cc},9 d'N mesuré à 17° sous $H_0 = 736^{\text{mm}},8$ (II) 0^{gr},2525 de substance ont dégagé 20 cc. d'N mesuré à 18° sous $H_0 = 739^{\text{mm}},5$. (III) 0^{gr},2616 de substance ont donné 0^{gr},6234 de CO² et 0^{gr},1320 de H²O. (IV) 0^{gr},3135 de substance ont donné 0^{gr},7476 de CO² et 0^{gr},1648 de H²O. D'où en centièmes, trouvé : C, 64.99, 65.03 ; H, 5.60, 5.84 ; N, 9.05, 9.05.

Ces chiffres ne correspondent pas à la phénylhydrazone, mais à un produit d'addition de la phénylhydrazine avec l'éther benzoyl-glyoxylique C¹⁷H¹⁸N²O⁴ qui exige : C, 64.97 ; H, 5.73 ; N, 8.91.



Le produit d'addition ainsi obtenu est instable, il se décompose même dans le vide sec et, au bout de quelques jours, il s'est transformé en un mélange pâteux d'une huile colorée et de cristaux rouges et jaunes. Cette décomposition se produit également quand on chauffe pendant quelque temps, à l'ébullition, la solution de ce composé dans l'acide acétique glacial. Par refroidissement il se dépose des cristaux rouges puis, longtemps après, des tablettes jaunes ou un mélange des deux que l'on peut séparer par cristallisation dans l'alcool. Les cristaux rouges fondent à 169-170°, les tablettes jaunes à 67-68°.

Le même produit d'addition s'obtient en chauffant les quantités équimoléculaires de phénylhydrazine et de benzoylglyoxylate d'éthyle dissous dans l'alcool.

Réaction en solution acétique concentrée. — Lorsqu'on ajoute une molécule de phénylhydrazine dissoute dans l'acide acétique concentré et froid à la solution acétique de l'éther benzoylglyoxylique, il se produit un vif échauffement et la couleur du mélange devient jaune, puis brune. Si l'on a soin d'éviter un échauffement trop brusque en ne mélangeant les corps que progressivement et si, au bout d'environ 1 heure de contact, on dilue la masse avec de l'eau en quantité telle que le liquide conserve son homogénéité, il se dépose bientôt des cristaux rouges en petite quantité. Ceux-ci étant séparés et le liquide abandonné au repos, il se forme lentement de beaux cristaux tabulaires jaunes. Lorsque le dépôt est suffisamment abondant, on essore et purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi des prismes jaunes très réfringents fondant à 67-68°. Leur composition correspond à celle d'une monophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle.

Analyse. — (I) 0^{gr},2649 de substance ont dégagé 21^{cc},5 d'N

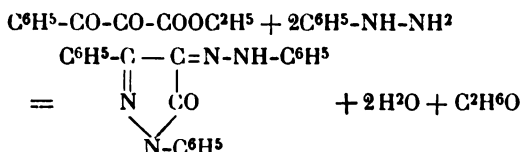
mesuré à 17° sous $H_0 = 753,5$. (II) 0^{gr},2495 de substance ont donné 0^{gr},6298 de CO² et 0^{gr},1304 de H²O. D'où en centièmes, trouvé : C, 68.84 ; H, 5.80 ; N, 9.47 — calculé pour C¹⁷H¹⁶N²O³ ; C, 68.92 ; H, 5.40 ; N, 9.45.

Cette monophénylhydrazone peut être considérée comme un produit de déshydratation du composé d'addition ; aussi se prépare-t-elle plus facilement encore en ajoutant à la solution acétique froide des corps réagissants une faible quantité de chlorure de zinc fondu.

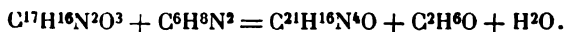
Réaction en solution acétique à l'ébullition. — Si, au lieu de faire réagir la phénylhydrazine à froid et en proportion équimoléculaire, on opère en solution acétique bouillante en employant 2 molécules de base pour 1 molécule de l'éther, on obtient, avec un rendement intégral, un composé rouge orangé peu soluble. Purifié par recristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique bouillant, il forme des feuillets orangés fondant à 169-170°.

Analyse. — 0^{gr},2805 de substance ont dégagé 41^{cc},4 d'N mesuré à 19° sous $H_0 = 726^{mm},3$. D'où en centièmes, trouvé : N, 16.49 — calculé pour C²¹H¹⁶N⁴O : N, 16.47.

Cette composition correspond à celle de la 1.3-diphényl-4-phénylhydrazopyrazol-one-5 formée d'après l'équation



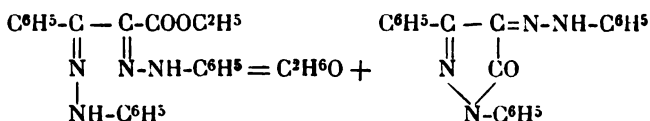
Ce composé a déjà été décrit par différents auteurs, notamment par Stierlin (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2120) qui l'obtient en faisant agir la phénylhydrazine sur le benzène-azobenzoylacétate d'éthyle ; par Knorr et Klotz (*ibid.*, t. 20, p. 2547) en faisant agir le diazo-benzène sur la 1.3-diphénylpyrazolone ; par Sachs et Becherescu (*ibid.*, t. 36, p. 1132) en traitant la 1.3-diphényl-4-cétopyrazolone-5 par la phénylhydrazine. Je me suis de plus assuré qu'en chauffant la monophénylhydrazone fondant à 67-68° avec une nouvelle molécule de phénylhydrazine au sein de l'acide acétique bouillant, elle fournit également la diphényl-phénylhydrazopyrazolone



Le produit obtenu par l'une quelconque de ces méthodes présente toujours les mêmes caractères.

N° 109. — Constitution des phénylhydrazones du benzoylglyoxylate d'éthyle ; par M. A. WAHL.

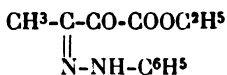
Dans le mémoire précédent, j'ai indiqué les conditions dans lesquelles on peut obtenir la monophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle. Quoique ce dernier renferme dans sa molécule deux groupements cétoniques, il n'a pas été possible d'en préparer la dihydrazone correspondante ; chaque fois qu'on peut amener deux molécules de phénylhydrazine à entrer en réaction, la dihydrazone perd une molécule d'alcool et se transforme en dérivé de la pyrazolone :



La monophénylhydrazone peut répondre à deux formules de constitutions différentes, suivant que c'est le groupement carbonyle α ou le carbonyle β qui a réagi :



J'ai démontré que, dans le cas de la monophénylhydrazone de l'acétylglyoxylate d'éthyle, c'est le carbonyle α qui seul réagit avec la phénylhydrazine pour donner le composé (1) :



On serait donc tenté, si l'on se laissait guider par l'analogie, d'attribuer au composé qui nous occupe la constitution (II). Cette déduction serait erronée, car, ainsi que je vais le démontrer, la monophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle est identique au benzène-azo-benzoylacétate d'éthyle.

Préparation du benzène-azo-benzoylacétate d'éthyle. — Ce produit a été obtenu par Stierlin (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2120) en ajoutant une solution de chlorure de diazobenzène à la quantité équimoléculaire de benzoylacétate d'éthyle dissous dans la soude.

(1) WAHL. *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 49).

Dans cette réaction, il se forme une quantité souvent assez importante de dérivé formazylique qui nécessite alors, pour être éliminée complètement, de nombreuses cristallisations fractionnées, assez longues.

Dans le but d'éviter la formation du dérivé formazylique, j'ai fait réagir les deux composants en milieu alcoolique, en présence d'acétate de sodium : conditions qui ont été préconisées par MM. Hantzsch et Thompson (*D. ch. G.*, t. 38, p. 2269) pour la préparation des éthers benzène-azocyanacétiques.

On dissout 19 gr. de benzoylacétate d'éthyle dans l'alcool et on y ajoute 25 gr. d'acétate de sodium dissous dans la plus petite quantité possible d'eau ; on rajoute de l'alcool de manière à redissoudre l'éther benzoylacétique qui a pu se précipiter et on refroidit dans de la glace. On fait arriver lentement le chlorure de diazobenzène, préparé au moyen de 9^{gr},3 d'aniline dissoute dans 30 cc. d'HCl concentré, étendu de 50 cc. d'eau, et diazotée par 7 gr. de nitrite de sodium dissous dans 30 cc. d'eau. L'addition de la solution de diazoïque provoque une coloration jaune et bientôt il se dépose une huile jaune orangé qui se solidifie complètement. On ajoute encore environ 50 à 100 cc. d'alcool et on laisse reposer quelques heures, puis on essore et fait recristalliser dans l'alcool chaud.

On obtient de beaux prisines jaunes très réfringents. Le rendement en est excellent (plus de 100 0/0 du poids d'éther benzoylacétique employé, soit environ 70 0/0 de la théorie).

Le benzène-azo-benzoylacétate d'éthyle ainsi obtenu fond à 67-68° et est en tous points identique à la monophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle, qui fond, comme je l'ai indiqué, à 67-68°. Le mélange des deux corps fond également à la même température. Afin d'établir d'une manière complète l'identité de ces deux produits préparés par des voies si différentes, j'ai comparé entre eux un certain nombre de leurs dérivés.

L'acide benzène-azo-benzoylacétique, qui résulte de la saponification de l'éther par les alcalis caustiques, est identique à l'acide libre que donne la monophénylhydrazone dans les mêmes conditions. Comme ce dernier, il constitue des aiguilles jaune pâle, fondant à 140° ; le mélange des deux corps fond également à 140°.

La phénylhydrazine, réagissant sur l'azoïque au sein de l'acide acétique à chaud, fournit la 1.3-diphényl-4-phénylhydrazopyrazolone-5, fondant à 169-170°, identique à celle obtenue dans les mêmes conditions à partir de l'hydrazone.

Enfin, comme dernière preuve de l'identité des deux corps, j'ai comparé leurs dérivés acétylés. MM. Bülow et Hailer (*D. ch. G.*, t. 35, p. 925) ont obtenu le dérivé acétylé du benzène-azo-benzoyl-acétate d'éthyle en chauffant ce produit, pendant quelques instants, avec un excès d'anhydride acétique et une ou deux gouttes d'acide sulfurique concentré. J'ai répété cette préparation et j'ai obtenu un composé qui, après recristallisation dans l'alcool, forme des aiguilles blanches fondant, comme l'indiquent les auteurs, à 150-151°.

Analyse. — 0^{gr},1843 de subst. ont dégagé 13^{cc},6 d'N, mesuré à 17° sous $H_0 = 750^{mm},2$. D'où en centièmes, trouvé : N, 8.57 — calculé pour $C^{10}H^{18}N^2O^4$: N, 8.28.

La monophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle, acétylée dans les mêmes conditions, m'a donné un dérivé acétylé fondant, comme le précédent, à 150-151°; le mélange des deux fond encore au même point. Les deux produits sont donc identiques.

Il était intéressant de rechercher si l'identité de l'hydrazone et de l'azoïque subsiste, si l'on remplace la phénylhydrazine par un produit de substitution tel que la paranitrophénylhydrazine.

La *paranitrophénylhydrazone* du benzoylglyoxylate d'éthyle s'obtient de la manière suivante : On ajoute à une solution acétique de l'éther dicétonique, une molécule de paranitrophénylhydrazine dissoute également dans l'acide acétique glacial. Le mélange se colore et s'échauffe; après 1 ou 2 heures de contact, on ajoute quelques gouttes d'eau. Après un repos de 12 heures, il s'est déposé des feuilletés colorés, en grande abondance; ils sont essorés, lavés à l'eau et purifiés par recristallisation dans l'alcool bouillant. Pour les obtenir complètement purs, il est bon de les faire bouillir en solution alcoolique avec du noir animal.

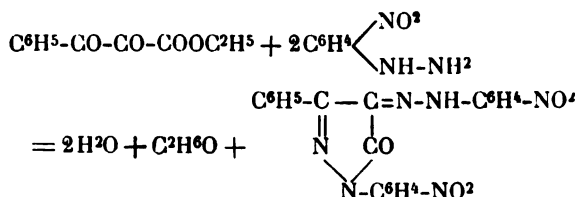
La paranitrophénylhydrazone forme des feuilletés jaune clair, fondant à 114-115° et présentant la réaction caractéristique de se dissoudre dans les alcalis avec une coloration rouge violette

Cette réaction, aussi bien que le point de fusion du produit, concorde avec les caractères qui sont attribués au paranitrobenzène-azobenzoylacétate d'éthyle, déjà décrit par Stierlin (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2124) et par Bülow et Hailer (*ibid.*, t. 35, p. 926).

Afin de pouvoir vérifier la complète identité des deux produits, j'ai préparé un échantillon de l'azoïque, soit en faisant agir en solution alcoolique et en présence d'acétate de sodium le chlorure de paranitrodiazobenzène sur l'éther benzoylacétique, soit en condensant ce dernier avec le sel de sodium de la paranitrophénylnitro-

samine, préparé d'après les indications de MM. Schraube et Schmidt (*D. ch. G.*, t, **27**, p. 518). L'azoïque ainsi préparé fond à 114-115°, comme l'indiquent les auteurs, et est identique à la paranitrophénylhydrazone.

Dans la préparation de cette dernière, il se forme une faible quantité d'un produit jaune orangé amorphe, presque insoluble dans l'alcool et l'acide acétique bouillant. C'est la *1-paranitrophényl-3-phényl-4-paranitrophénylhydrazopyrazolone-5*, que l'on obtient facilement en chauffant à l'ébullition une solution acétique de benzoylglyoxylate d'éthyle avec 2 molécules de paranitrophénylhydrazine :

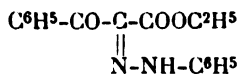


Le précipité, essoré et lavé à l'acide acétique, a été analysé directement.

Analyse. — 0^{gr},1663 de subst. ont dégagé 28^{cc},1 d'N, mesuré à 17° sous H₀ = 744^{mm},9. D'où en centièmes, trouvé : N, 19.50 — calculé : N, 19.53.

On peut l'obtenir, sous forme de paillettes cristallines, par recristallisation dans la pyridine bouillante dans laquelle il se dissout avec une coloration rouge violacée; il fond au-dessus de 290°.

L'identité des hydrazones du benzoylglyoxylate d'éthyle avec les azoïques du benzoylacétate d'éthyle permet d'en déduire la formule de constitution de ces hydrazones en toute rigueur. Cette identité nous montre que dans la formation des monophénylhydrazones, c'est le carbonyle α seul qui est entré en réaction, contrairement à ce qui se produit dans le cas de l'acétylglyoxylate d'éthyle, où c'est le carbonyle β qui réagit. Les monophénylhydrazones du benzoylglyoxylate d'éthyle doivent donc être formulées ainsi :



Il est remarquable que deux corps aussi voisins que le sont le benzoyl- et l'acétylglyoxylate d'éthyle présentent vis-à-vis des réactifs des différences si marquées. Tandis que l'éther acétylgly-

oxylique fournit toujours avec l'hydroxylamine une dioxime, l'éther benzoylé ne donne jamais qu'une monoxime α .

Il semble donc que la faible capacité réactionnelle du carbonyle β doive être attribuée à l'influence « stérique » du groupement C^6H^5 , immédiatement voisin : influence qui ne se fait pas sentir, lorsque ce groupement est remplacé par le radical plus léger CH^3 .

(Institut chimique de la Faculté des sciences de Lille.)

N° 110. — Sur les chlorothiolcarbonates de phényle (suite et fin);
par **M. H. RIVIER** (1).

II. — Chlorothiolcarbonate de phényle $ClCOSC^6H^5$.

Préparation. — A une solution à 20 0/0 de phosgène (2 mol.) dans le toluène on ajoute peu à peu, en agitant, la quantité théorique (1 mol.) de thiophénate de plomb. Pendant l'opération on refroidit le ballon extérieurement en le maintenant dans l'eau froide.

Lorsque le thiophénate jaune a disparu complètement pour être remplacé par un résidu blanc de chlorure de plomb, on filtre à la pompe, on chasse le toluène par distillation, et on rectifie sous pression réduite le chlorothiolcarbonate de phényle, qu'une seconde distillation dans le vide suffit pour obtenir pur, avec un rendement d'environ 70 0/0 de la quantité théorique.

Une autre méthode, qui donne un résultat tout aussi satisfaisant en évitant la préparation du thiophénate de plomb, consiste à mélanger des quantités équimoléculaires de thiophénol et de phosgène dissous dans le toluène, puis à ajouter goutte à goutte, en agitant continuellement et en refroidissant, 1 mol. de soude à 5-10 0/0. La solution toluénique, après dessiccation, est traitée ensuite comme ci-dessus.

Il reste dans le ballon à fractionner un faible résidu huileux qui se prend par refroidissement en cristaux incolores; ce corps est du *dithiolcarbonate de phényle* (voir plus bas).

Le *chlorothiolcarbonate de phényle* est une huile incolore, d'une odeur piquante, insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques. Il ne se congèle pas à -18° . Il bout sans décomposition à 104° sous une pression de 13mm., à 150° sous 22mm. Sous 724mm. il distille à $225^\circ-227^\circ$, en se décomposant partiellement. Densité à $15^\circ/4^\circ$: 1,285.

(1) Voir la première partie de ce travail (*Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 837-843, 1906).

Analyse. — Subst., 0^{gr}2300 — obtenu, 0^{gr}1907 de ClAg et 0^{gr}3141 de SO⁴Ba — calculé pour C⁷H⁵OSCl : Cl 0/0, 20,54; S 18,58 — trouvé : Cl 0/0 20,50; S 18,75.

Action de l'alcool. — En solution alcoolique le chlorothiolcarbonate de phényle se décompose, très lentement à froid, rapidement au bain-marie, avec formation d'acide chlorhydrique. L'addition d'eau précipite une huile incolore, qui est, après lavage et dessiccation, purifiée par rectification dans le vide.

Ce corps est du *phénylthiolcarbonate d'éthyle* C⁶H⁵SCO²C²H⁵.

Otto et Rösing (1) ont décrit la préparation de ce corps par l'action du chlorocarbonate d'éthyle sur le thiophénate de zinc en milieu benzénique. Ils ont constaté une réaction peu nette, avec formation de divers produits accessoires. Ils décrivent le phénylthiolcarbonate d'éthyle préparé par cette méthode comme un liquide jaunâtre, à odeur analogue à celle du mercaptan, et bouillant à 259°-261°. Des essais effectués par ces auteurs en remplaçant le thiophénate de zinc par celui de plomb leur donnèrent des résultats encore moins satisfaisants, et la réaction est plus lente.

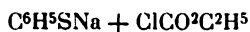
Désirant contrôler ces données, j'ai chauffé pendant quelques heures au bain-marie, au réfrigérant ascendant, du thiophénate de plomb avec un fort excès de chlorocarbonate d'éthyle en présence d'un peu de benzène. La couleur du thiophénate a fini par disparaître complètement; le phénylthiolcarbonate d'éthyle s'était formé nettement et sans produits accessoires, et était identique à celui que j'avais obtenu par l'action de l'alcool sur le chlorothiolcarbonate de phényle. Mais il est bien préférable d'employer le thiophénate de sodium. La réaction est instantanée et parfaitement nette en ajoutant goutte à goutte une mol. de soude en solution aqueuse diluée à un mélange équimoléculaire de chlorocarbonate d'éthyle et de thiophénol. L'huile obtenue, lavée et séchée, est purifiée par distillation, de préférence dans le vide. Cette méthode, qui fournit un produit parfaitement pur, permet de corriger les données d'Otto et Rösing, qui n'ont eu ce corps entre les mains qu'à l'état impur.

Le *phénylthiolcarbonate d'éthyle* est un liquide incolore, d'une odeur éthérée et qui ne rappelle pas celle du mercaptan. Il bout à 252-253° sous une pression de 740 mm. sans décomposition appréciable, à 130° sous 16 mm., à 135° sous 20 mm. Parfaitement pur,

(1) D. ch. G., t. 19, p. 1228.

il se prend dans un mélange réfrigérant en aiguilles incolores fusibles à $+6^{\circ}$. Densité à $15^{\circ}/4^{\circ}$: 1,139.

Le phénylthiolcarbonate d'éthyle préparé par



est naturellement identique au produit de $\text{ClCOSC}^6\text{H}^5 + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$.

Analyse. — a) Du produit de $\text{ClCOSC}^6\text{H}^5 + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$: subst., 0^{gr}2445 — obtenu 0^{gr}3155 de SO^4Ba . — b) Du produit de $\text{ClCO}^2\text{C}^2\text{H}^5 + \text{C}^6\text{H}^5\text{SNa}$: subst., 0^{gr}2397 — obtenu 0^{gr}3088 de SO^4Ba — S 0/0 calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2\text{S}$: 17,60 — trouvé a) 17,72 ; b) 17,69.

Action du phénate de sodium. — En agitant du chlorothiolcarbonate de phényle (1 mol.) avec une solution de phénol (1 mol.) dans la quantité équivalente de soude, il se forme, lentement à froid, plus rapidement au bain-marie, un corps cristallisant dans l'alcool en fines aiguilles incolores fusibles à 56° . C'est le *monothiolcarbonate de phényle* $\text{C}^6\text{H}^5\text{SCO}^2\text{C}^6\text{H}^5$.

Analyse. — Subst., 0^{gr}1576 — obtenu 0^{gr}3922 de CO^2 et 0^{gr}0672 de H^2O — calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{S}$: C 0/0 67,78, H 0/0 4,38 — trouvé : C 67,87 ; H 4,77.

Action du thiophénate de plomb et du thiophénate de sodium. — En chauffant pendant plusieurs heures au bain-marie, au réfrigérant ascendant, du chlorothiolcarbonate de phényle en solution benzénique avec la quantité équivalente de thiophénate de plomb, il se forme le *dithiolcarbonate de phényle* $\text{CO}(\text{SC}^6\text{H}^5)^2$, qui, après filtration et expulsion du benzène, est purifié par cristallisation dans l'alcool.

La réaction est beaucoup plus rapide et tout aussi nette en agitant un mélange équimoléculaire de chlorothiolcarbonate de phényle et de thiophénol avec 1 mol. de soude en solution aqueuse. Chauffer au bain-marie pour accélérer la réaction.

Cristaux incolores fusibles à 41° , facilement solubles dans l'alcool.

Analyse. — a) Subst., 0^{gr}2358 — obtenu 0^{gr}4488 de SO^4Ba . — b) Subst., 0^{gr}2418 — obtenu 0^{gr}4585 de SO^4Ba — S 0/0 calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{S}$: 26,04 — trouvé 26,13 et 26,04.

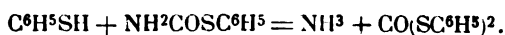
Action de l'ammoniaque. — On ajoute goutte à goutte, en remuant continuellement et en évitant un excès d'ammoniaque et une élévation notable de température, une solution alcoolique d'ammoniaque (2 mol.) à une solution éthérée de chlorothiolcarbonate de

phényle (1 mol.). Après filtration et évaporation de l'alcool et de l'éther à froid dans un dessiccateur à vide, on obtient une masse cristalline qui est desséchée sur une assiette poreuse et recristallisée dans le benzène, où ce corps est très soluble à chaud, peu à froid. On obtient ainsi le *thiolcarbamate de phényle* $\text{NH}_2\text{COSC}_6\text{H}_5$.

Petites aiguilles incolores, fusibles à 91-92°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, se dissolvant un peu dans l'eau bouillante et recristallisant partiellement par refroidissement, tandis qu'une partie se décompose comme suit :



La même décomposition s'effectue par les alcalis, avec dissolution immédiate à froid. Par ébullition prolongée avec l'alcool ou par l'action de l'ammoniaque alcoolique, il se forme, outre les produits ci-dessus, du dithiolcarbonate de phényle, dû sans doute à l'action du thiophénol résultant de la décomposition du thiolcarbamate sur une portion de ce corps encore intact :



Analyse. — Subst., 0^{gr}1570 — obtenu 0^{gr}3164 de CO_2 et 0^{gr}0694 de H_2O — calculé pour $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONS}$: C 0/0 54,86; H 0/0 4,61 — trouvé C 54,96; H 4,95.

Action de l'aniline. — Le chlorothiolcarbonate de phényle réagit nettement sur 2 mol. d'aniline en solution alcoolique. En versant le liquide dans l'eau il se forme un précipité cristallin de *phénylthiolcarbamate de phényle* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOSC}_6\text{H}_5$, qui est lavé à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau, puis recristallisé dans l'alcool. Belles aiguilles incolores, fusibles à 122-122°5.

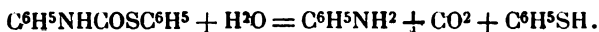
Analyse. — Subst., 0^{gr}2170 — obtenu 0^{gr}2213 de SO_4Ba — S 0/0 calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONS}$: 13,99 — trouvé 14,13.

Le phénylthiolcarbamate de phényle a déjà été décrit par Snape (1), qui l'a obtenu en chauffant 15 heures à 100° un mélange équimoléculaire d'isocyanate de phényle et de thiophénol. Mais il indique un point de fusion un peu plus élevé, 125°. J'ai répété cette expérience et constaté que ce corps, ainsi préparé, contient une petite quantité de carbanilide dont on ne peut le débarrasser par plusieurs cristallisations consécutives dans l'alcool, et qui élève

(1) *D. ch. G.*, t. 18, p. 2432.

son point de fusion, ainsi que cela a été constaté par un contre-essai.

Le phénylthiolcarbamate de phényle est dissocié par la chaleur en isocyanate de phényle et thiophénol. Cette dissociation est déjà sensible à la température de fusion; elle est très probablement complète vers 170°, car entre 165 et 172° distille un mélange d'isocyanate de phényle et de thiophénol, facilement reconnaissables à l'odeur, et qui se recombinent partiellement dans les parties froides de l'appareil. Il est décomposé peu à peu par ébullition prolongée de sa solution alcoolique suivant l'équation :



Les alcalis en solution aqueuse provoquent la même décomposition immédiatement et d'une façon complète.

Action de la méthylaniline. — En remplaçant dans la préparation ci-dessus l'aniline par la méthylaniline, on obtient le méthylphénylthiolcarbamate de phényle $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}_3.\text{NCOSC}^6\text{H}^5$. Beaux prismes clinorhombiques, solubles dans l'alcool, fusibles à 66-66°5.

Analyse. — Subst., 0^g2403 — obtenu 0^g2315 de SO^4Ba — S 0/0 calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{ONS}$ 13,18 — trouvé 13,23.

Action de l'éthylaniline. — Avec l'éthylaniline on obtient dans les mêmes conditions l'éthylphénylthiolcarbamate de phényle $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^2\text{H}_5.\text{NCOSC}^6\text{H}^5$. Plaques cristallines solubles dans l'alcool, fusibles à 96°5-97°.

Analyse. — Subst., 0^g2041 — obtenu 0^g1824 de SO^4Ba — S 0/0 calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{ONS}$: 12,46 — trouvé 12,27.

En leur qualité de thiolcarbamates complètement substitués, ces deux derniers corps ne sont pas décomposés par ébullition avec l'alcool, ni avec les alcalis ou les acides en solution diluée.

III. — Chlorodithiocarbonate de phényle $\text{ClCS}^2\text{C}^6\text{H}^5$.

Préparation. — A un mélange équimoléculaire de thiophosgène et de thiophénol dissous dans environ 5 fois son poids de chloroforme, on ajoute peu à peu et par petites portions, en agitant et en refroidissant, 1 mol. de soude en solution aqueuse (5-10 0/0). L'opération se fait commodément dans un entonnoir à robinet, dans lequel on ajoute de temps en temps de petits morceaux de glace. La solution chloroformique est ensuite lavée et séchée, le chloroforme éliminé par distillation, et le chlorodithiocarbonate de

phényle purifié par deux rectifications dans le vide. Le rendement est d'environ 80 0/0 de la quantité théorique. Il reste dans le ballon une très petite quantité de *trithiocarbonate de phényle* (voir plus bas).

Cette méthode donne un résultat beaucoup meilleur que l'emploi du thiophénate de plomb, qui réagit vivement sur le thiophosgène, mais pour former surtout du trithiocarbonate de phényle, avec peu de chlorodithiocarbonate (rendement 27 0/0 seulement).

Le *chlorodithiocarbonate de phényle* est une huile d'un rouge orangé, d'une odeur piquante, insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques. Il ne se congèle pas à -18° . Il ne distille pas sans décomposition sous pression normale, mais bien sous pression fortement réduite. Il bout à 135° sous 15 mm. Densité à $15^{\circ}/4^{\circ}$: 1,331.

Analyse. — Subst., 0^{gr}2410 — obtenu 0^{gr}1865 de ClAg et 0^{gr}6000 de SO⁴Ba — calculé pour C⁷H⁵S²Cl : Cl 0/0 18,79 ; S 34,00 — trouvé Cl 19,13 ; S 34,18.

Action de l'alcool. — En solution alcoolique le chlorodithiocarbonate de phényle se décompose, lentement à froid, rapidement au bain-marie, avec production d'acide chlorhydrique. Lorsque le liquide est devenu jaune clair, on le verse dans l'eau. Il se précipite une huile jaune, qui, lavée et séchée, est purifiée par distillation dans le vide. Ce corps est l'*éthylxanthogénate de phényle* C²H⁵OCS²C⁶H⁵.

Analyse. — Subst., 0^{gr}2442 — obtenu 0^{gr}5725 de SO⁴Ba — S 0/0 calculé pour C⁹H¹⁰OS² : 32,35 — trouvé 32,19.

L'éthylxanthogénate de phényle est connu depuis longtemps, puisqu'il a été préparé en premier lieu par Leuckart (1) par l'action du chlorure de diazobenzène sur l'éthylxanthogénate de potassium, et a été souvent employé depuis lors pour la préparation du thiophénol par la méthode de cet auteur. Toutefois Leuckart ne l'a pas purifié, et je n'ai pas trouvé ses constantes physiques dans la littérature. J'ai constaté l'identité du produit de la réaction ci-dessus avec l'éthylxanthogénate de phényle préparé suivant les indications de Leuckart et purifié par distillation dans le vide, bien que ce dernier soit un peu plus foncé par suite d'une trace d'impureté.

A l'état pur l'*éthylxanthogénate de phényle* est un liquide d'un jaune clair (et non d'un jaune rougeâtre comme l'indique Leuckart),

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 41, p. 186.

d'une odeur caractéristique. Il se décompose, conformément à la description de cet auteur, par distillation sous pression normale, mais bout sans altération à 155° sous 16 mm., à 171° sous 35 mm. Il ne se solidifie pas à -18°. Densité à 15°/4° : 1,168.

Action du phénol. — L'action du chlorodithiocarbonate de phényle sur le phénol dissous dans la soude en solution aqueuse manque de netteté. Par contre, avec le phénol dissous dans la quantité théorique de potasse alcoolique, il se forme immédiatement à froid et très nettement le *thionethiolcarbonate de phényle* $C^6H^5OCS^2C^6H^5$, prismes jaunes fusibles à 51° et décrits dans la première partie de ce travail (1).

Action du thiophénate de sodium et du thiophénate de plomb. — En agitant ensemble sur un bain-marie une solution de thiophénol (1 mol.) dans la quantité correspondante de soude avec du chlorodithiocarbonate de phényle (1 mol.), ou en chauffant au bain-marie ce dernier corps en solution benzénique (2 mol.) avec du thiophénate de plomb (1 mol.), il se forme le *trithiocarbonate de phényle* $CS^3(C^6H^5)^2$, qui cristallise dans l'alcool en feuillets d'un jaune foncé, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 95°5-95°7.

Analyse. — Subst., 0^{gr}1723 — obtenu 0^{gr}4650 de SO^4Ba — S 0/0 calculé pour $C^{13}H^{10}S^3$: 36,67 — trouvé 37,05.

Action de l'ammoniaque. — J'ai cherché à préparer le dithiocarbamate de phényle par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorodithiocarbonate dissous dans l'éther, mais cela sans succès. Même en évitant avec soin un excès d'ammoniaque et une élévation de température, j'ai toujours obtenu, à côté d'un peu de thiophénol, du thiocyanate d'ammonium et du trithiocarbonate de phényle. La réaction paraît donc se passer comme suit :

- (1) $ClCS^2C^6H^5 + 2NH^3 = ClNH^4 + NH^2CS^2C^6H^5,$
- (2) $NH^2CS^2C^6H^5 + NH^3 = CNSNH^4 + C^6H^5SH,$
- (3) $C^6H^5SH + NH^2CS^2C^6H^5 = NH^3 + CS^3(C^6H^5)^2.$

Action de l'aniline. — On mélange en solution alcoolique 1 mol. de chlorodithiocarbonate de phényle avec 2 mol. d'aniline, puis on

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 841. — Prière de corriger deux fautes d'impression dans cette page : ligne 12, au lieu de *thionecarbonate* lire *thionethiolcarbonate*; ligne 28, au lieu de *thionecarbonate* lire *thionecarbamate*.

verse le liquide dans l'eau. Il se précipite du *phényldithiocarbamate de phényle* qui est purifié par cristallisation dans l'alcool. Cristaux incolores, assez peu solubles dans l'alcool à chaud, très peu à froid, et fusibles à 104-106° en jaunissant et en se dissociant partiellement en phénylsénévol et thiophénol.

Analyse. — Subst., 0^{sr}2645 — obtenu 0^{sr}6195 de CO² et 0^{sr}1124 de H²O — calculé pour C¹³H¹¹NS² : C 0/0 63,62; H 4,52 — trouvé 63,88; H 4,65.

Ce corps se prépare aisément par combinaison du phénylsénévol avec le thiophénol. Cette réaction est à peu près complète au bout d'une quinzaine de jours, à la température ordinaire, en présence d'un peu d'alcool. Le produit obtenu de cette manière est bien cristallisé et parfaitement incolore; il se dissout dans l'alcool bouillant avec une couleur jaune, et par refroidissement forme des cristaux jaunâtres. Il se dissocie par la chaleur en phénylsénévol et thiophénol; aussi son point de fusion n'est-il pas bien net, et en chauffant sa solution dans l'alcool on perçoit nettement l'odeur des deux produits de dissociation. Les alcalis le décomposent en formant les deux mêmes corps.

Action de la méthylaniline. — En remplaçant dans la préparation ci-dessus l'aniline par la méthylaniline, on obtient le *méthylphényldithiocarbamate de phényle* C⁶H⁵.CH³.NCS²C⁶H⁵. Cristaux incolores, jaunissant à la lumière, solubles dans l'alcool, fusibles à 99°5.

Analyse. — Subst., 0^{sr}2199 — obtenu 0^{sr}3985 de SO⁴Ba — S 0/0 calculé pour C¹⁴H¹³NS² : 24,73 — trouvé 24,88.

Action de l'éthylaniline. — Avec l'éthylaniline on obtient dans les mêmes conditions l'*éthylphényldithiocarbamate de phényle* C⁶H⁵.C²H⁵.NCS²C⁶H⁵, aiguilles incolores, jaunissant à la lumière, fusibles à 127°8. Ce corps a déjà été décrit par Billeter et Strohl (1), qui l'ont obtenu en chauffant un mélange de chlorure éthylphénylthiocarbamique et de thiophénol.

En employant dans cette dernière réaction le chlorure méthylphénylthiocarbamique on obtient le méthylphényldithiocarbamate de phényle décrit plus haut. Ces deux dithiocarbamates complètement substitués ne sont pas décomposés par ébullition avec l'alcool, ni avec les alcalis ou les acides en solution diluée.

(Neuchâtel, laboratoire de la Faculté des Sciences.)

(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 105.

N° 444. — Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur le thiophénol et sur le disulfure de phényle; par M. F. TABOURY.

En faisant agir le brome en présence du bromure d'aluminium sur le phénol, M. Bodroux (*Thèse de Paris, 1898*) a obtenu le phénol pentabromé; l'oxyhydrile phénolique est donc respecté, tandis que le reste du noyau est totalement substitué.

En présence de ces résultats, j'ai voulu voir si le thiophénol se comporterait de la même façon et si la bromuration, dans les mêmes conditions, me fournirait du thiophénol pentabromé. Il n'en a pas été ainsi : le produit de l'opération est insoluble dans les alcalis et le noyau n'est pas entièrement substitué. La facilité avec laquelle le thiophénol se transforme en disulfure de phényle sous l'influence des agents d'oxydation (O, H²O², eau de brome) m'a fait penser que le réactif employé agissait d'abord comme oxydant puis, une fois le disulfure formé, transformait ce dernier en dérivé bromé. J'ai donc repris ces expériences à partir du disulfure de phényle et j'ai pu identifier le produit obtenu avec celui que m'avaient fourni les opérations effectuées à partir du thiophénol.

Le mode opératoire que j'ai employé est celui qui a été indiqué par M. Bodroux.

« Dans un matras à long col contenant 100 gr. de brome, préalablement séché sur l'acide sulfurique, on ajoute petit à petit et en agitant 1 gr. d'aluminium. Lorsque tout le métal est complètement dissous et que le brome contenant le bromure formé est revenu à la température ordinaire, on fait tomber goutte à goutte, dans le matras maintenu froid, quelques grammes du produit à bromer. Il se produit aussitôt un abondant dégagement d'acide bromhydrique. Les dernières portions étant ajoutées, on abandonne au repos le mélange pendant six heures. Au bout de ce temps, le contenu du matras est versé dans un vase et on fait évaporer rapidement l'excès de brome dans un courant d'air. Ce résultat obtenu, le résidu est traité par une solution de potasse qui enlève les dernières traces de brome libre; le produit solide est séparé et lavé à l'acide chlorhydrique qui dissout une partie de l'alumine formée. On lave à l'eau, on recueille sur un filtre et on sèche. Il ne reste plus qu'à faire cristalliser le dérivé bromé obtenu dans un dissolvant approprié ».

En effectuant la bromuration du thiophénol et laissant la température s'élever, je n'ai pu obtenir de produit défini. Au contraire,

en maintenant le contenu du matras à 0° et en faisant tomber le thiol (10 gr.) très lentement, j'ai recueilli 30 gr. de produit brut très soluble dans le chloroforme et cristallisant dans ce dernier en aiguilles blanches fusibles à 178-180°.

L'analyse m'a fourni les résultats suivants : Trouvé : C 0/0, 20,48, 20,59; H, 1,21, 0,98; S, 9,91; Br, 69,24; 69,56. — Calculé pour $(C^6H^3H^3S)^2$: C 0/0, 20,80; H, 0,57; S, 9,24; Br, 69,36 qui correspondent soit à $C^6H^3Br^3SH$ soit à $C^6H^3Br^3-S-S-C^6H^3Br^3$.

Il m'a été impossible de déterminer le poids moléculaire de ce produit car, à chaud, il se détruit sans se vaporiser et n'est pas assez soluble dans les dissolvants. Du reste, comme il n'entre pas en dissolution dans les alcalis, la première formule doit être éliminée.

De plus, en opérant la bromuration à 0° de 10 gr. de disulfure de phényle, j'ai obtenu 30 gr. de dérivé bromé qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles blanches fusibles à 178-180° donnant à l'analyse. Trouvé : Br 0/0, 69,09. — Calculé pour : $(C^6H^3H^3S)^2$: Br 0/0, 69,36 résultat identique à celui obtenu précédemment avec le thiophénol.

Résumé. — Le brome, en présence du bromure d'aluminium, agit sur le thiophénol ainsi que sur le disulfure de phényle en donnant un même dérivé bromé de formule $C^6H^3Br^3-S-S-C^6H^3Br^3$.

(Laboratoire de chimie, Faculté des Sciences de Poitiers.)

N° 112. — Sur la distillation des vins dans le vide ; par M. Ch. GIRARD.

L'emploi du vide est devenu de plus en plus fréquent dans l'industrie. Nous rappellerons son application dans les industries du sucre, des extraits pharmaceutiques et tinctoriaux, des huiles essentielles de parfumerie, des extraits alimentaires (viandes, cafés, etc.).

Il est employé à des températures variables; tantôt pour la production du froid par l'éther, l'ammoniaque, l'acide sulfureux, ou sous une faible chaleur dans les distillations et concentrations. Nombreux sont les différents modèles d'appareils destinés à ces derniers usages.

Une de ses applications vient d'en être faite pour l'extraction des eaux-de-vie de vins.

Par l'emploi de ce procédé, l'alcool du vin est extrait à froid (de 25 à 30° au maximum) avec une qualité de finesse supérieure tant au goût qu'à l'odorat aux eaux-de-vie distillées soit à feu nu, soit à la vapeur.

La vinasse restante ne perd aucune qualité du vin primitif et n'est nullement modifiée dans sa composition chimique. On obtient dans le fait un vin sans alcool.

Ces vinasses ramenées au volume primitif restent limpides, sans dépôt sensible. même après plusieurs mois; seule la matière colorante vire très légèrement au jaune, comme celle d'un vin ayant vieilli. On les emploie de différentes manières :

1° Comme boisson économique au même titre que les vins sans alcool;

2° Additionnées de 150 à 200 gr. de sucre par litre et mises en fermentation elles redonnent un vin complet comparable au vin initial;

3° Réalcoolisées à leur titre primitif avec de l'alcool bon goût du commerce, elles constituent de nouveau, un vin, grossier il est vrai, mais dont la valeur marchande est égale à bien des vins du commerce;

4° Mélangées, en proportion convenable, avec des vins très alcooliques, elles en abaissent le rapport alcool-extrait et, apportant les matériaux naturels du vin, permettent le mouillage de ce coupage nouveau;

5° Étendues judicieusement d'eau elles servent au mouillage sans affaiblir le vin-type dans des proportions telles que ce mouillage ne peut être, dans bien des cas, nettement affirmé après analyse;

6° Les vinasses de vin blanc se prêtent parfaitement à la fabrication des vins mousseux et gazéifiés;

7° Les vinasses de vins rouges ou blancs, expédiées à l'étranger où l'alcool est à bas prix pourront, après avoir été alcoolisées, nous revenir comme vins d'origine et entreront de nouveau dans les coupages;

8° Additionnées d'une quantité déterminée d'acide acétique pur du commerce, elles peuvent être facilement vendues de par leur composition comme vinaigre de vin;

9° Leur coupage avec du vinaigre d'alcool ou l'acétification d'alcool au sein de ces vinasses permet de les faire passer de par leur composition pour vinaigre de vin.

Nous avons étudié ces différents cas et nous donnons aujourd'hui

dans les tableaux suivants les premiers résultats analytiques obtenus.

	Vin type n° 1.	Vinasse de a ramené au vol. primitif avec H ² O distillée.	Vinasse de a. ramené au vol. et au titre primitif avec de l'alcool du commerce.	Vin type n° 2.	Vinasse de d. ramené au vol. primitif et mis à fermenter avec 160 gr. sucre inverti.
	a.	b.	c.	d.	e.
Densité à 15°.....	997.4	1008.8	997.0	997.1	998.5
Alcool p. 100 en vol..	9.4	traces	9.0	8.9	8.7
Extrait à 100°.....	17.9	17.56	17.84	17.3	21.0 ¹
Extrait dans le vide..	25.0	25.2	25.2	24.35	29.5 ¹
Glycérine.....	5.72	5.94	5.92	5.60	10.0
Sucre.....	1.57	1.40	1.47	1.65	1.90 ²
Sulfate de potasse...	1.20	1.21	1.22	1.08	1.05
Tartre total.....	3.65	3.65	3.65	3.17	3.65
Cendre.....	2.53	2.50	2.59	2.45	2.52
Acidité tot. en SO ⁴ H ² .	5.02	4.70	4.74	4.78	4.99
Acidité volat. C ² H ⁴ O ² .	1.35	1.19	1.37	1.20	1.20
Intensité colorante..	3° rouge 215	+jaune que 3° R 212	+jaune que 3° R 220		+jaune que 3° R 236
Polarimètre.....	+16'	+16'	+16'	+16'	+20' ³

Analyse sommaire de la cendre :

Insoluble.....	0.49	0.53	0.57	0.44	0.43
Alcalinité en CO ³ K ² ..	0.56	0.55	0.58	0.58	0.62
Chlore en NaCl.....	0.16	0.18	0.16	0.16	0.16

Analyses de deux eaux-de-vie de vins distillées à feu nu et dans le vide :

	Vin rouge		Vin blanc	
	Feu nu.	Vide.	Feu nu.	Vide.
Titre alcoolique.....	45°	42°	44°	45°
Degré Savalle.....	9°	2°5	+ de 15°	5°
Acidité ⁴	0,0960	0,0457	0,1690	0,0213
Aldéhydes.....	0,0522	0,0134	0,1060	0,0416
Furfurol.....	0,0025	0,0002	0,0440	0,0001
Ethers.....	0,2855	0,1378	0,3320	0,0782
Alcools supérieurs.....	0,1500	0,1275	0,2350	0,2350
Coefficients d'impuretés.....	0,5862	0,3246	0,8860	0,3762

(1) L'augmentation du poids des extraits est due à la glycérine provenant de la fermentation et d'un peu de sucre restant.

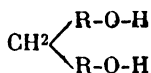
(2) Après inversion 2.34.

(3) Après inversion + 16'.

(4) Résultats p. 100 d'alcool à 100°.

**N° 113. — Action du méthanal sur les tannins;
par MM. Ferdinand JEAN et C. FRABOT.**

L'aldéhyde formique, en réagissant sur les phénols en présence d'un acide minéral, donne des produits de condensation du type :



R désignant un radical phénolique ayant perdu, par le fait de la condensation, un atome d'hydrogène.

Appliquée aux tannins, qui sont des acides-phénols, cette réaction permet d'obtenir des résultats très intéressants, utilisables pour une classification exacte et rapide des matières tannantes.

Elle peut même, dans quelques cas, comme nous le verrons plus loin, servir à s'assurer de l'état de pureté d'une substance tannante, ou tout au moins apporter à cette vérification un appoint qui n'est pas à dédaigner.

La douane allemande exigeant actuellement des déclarations nettes et précises sur la nature des extraits tanniques importés, on ne saurait négliger aucune réaction qui puisse, soit seule, soit concurremment avec d'autres, aider au contrôle de l'état de pureté d'une substance examinée.

On sait que les différents tannins ont été classés en deux grands groupes, dont le premier comprend ceux qui donnent, à la surface du cuir, le dépôt blanc appelé *fleur*, tandis que le deuxième renferme les tannins ne produisant pas ce dépôt. Chimiquement parlant, il est plus rationnel de les classer suivant les produits qu'ils donnent en se décomposant par la chaleur, ce qui permet de se faire une idée plus précise (autant que le permet l'état actuel de la question) de la structure de ces tannins.

Chauffés à 200° environ, les uns fournissent du pyrogallol, les autres de la pyrocatéchine, d'autres, enfin, un mélange de pyrocatéchine et de pyrogallol. D'où trois classes de tannins, tannins pyrogalliques, tannins catéchiques et tannins mixtes.

En faisant agir à la température du bain-marie l'aldéhyde formique, en présence de l'acide chlorhydrique, sur les solutions aqueuses de diverses matières tannantes, il se produit, avec certaines de ces matières, des précipités volumineux, complètement insolubles, résultant de la condensation de l'aldéhyde formique avec le tannin. En considérant de près les résultats obtenus, on

reconnait que les tannins pyrogalliques, lorsqu'on opère à un degré de dilution convenable, ne donnent pas de précipité, tandis que, dans les mêmes conditions, les tannins catéchiques donnent un précipité abondant. La précipitation du tannin est complète car, si au filtratum on ajoute de l'acétate de soude et de l'alun de fer, la coloration noire caractéristique des tannins ne se produit plus. Avec les tannins mixtes, la précipitation est partielle, et l'on retrouve dans le filtratum une certaine quantité de tannin dont la décomposition fournit du pyrogallol.

Nous résumons, dans le tableau ci-contre, les résultats obtenus avec un certain nombre de matières tannantes que nous devons, pour quelques unes, à l'obligeance de nos collègues MM. Nihoul et Baldracco.

Matières tannantes précipitables à chaud par le formol
en milieu chlorhydrique.

Chêne-liège (écorce).	Manglier.	Sapin.
Chêne (écorce).	Québracho.	Mélèze.
Palétuvier.	Mimosa.	Acide cachoutannique.
Canaigre.	Sumac (1).	Galle de chine.
Lentisque.	Palmetto.	Hemlock.
Gambir.	Malette.	

Matières tannantes ne précipitant pas par le formol (1).

Sumac (pur).	Divi-divi.	Tamarix.
Epine-vinette.	Myrobolans.	Chêne (bois).
Châtaignier.	Valonées.	<i>Ailanthus globulosa</i> .
Campêche.		

Cette réaction du formol chlorhydrique peut être utilisée pour déceler et même doser les tannins catéchiques en mélange avec les tannins pyrogalliques. Elle permet de reconnaître aisément la fraude si fréquente du sumac par addition de lentisque.

Quelques essais quantitatifs, exécutés sur des extraits de québracho, de palétuvier, de mimosa, etc., ont donné des résultats satisfaisants.

Théoriquement, l'adjonction du groupe CH_2 (poids moléculaire 14, qui se réduit à 12 par la perte simultanée de deux atomes d'hydrogène) à une molécule si complexe et à poids si élevé de tannin ne doit en modifier que fort peu le poids moléculaire et, par

(1) Ne précipite pas à l'ébullition. Précipite partiellement à la température du bain-marie et par refroidissement.

suite, le produit de condensation ~~posé~~ représente à peu de chose près la teneur réelle en tannin catéchique de la solution examinée.

Toutefois, dans nos essais, nous avons toujours trouvé un poids supérieur à ceux fournis par la méthode officielle internationale et par la méthode américaine; par exemple, dans un extrait sec de québracho, nous avons trouvé 70.8 au lieu de 67.47 obtenus par le procédé à la poudre de peau.

Les résultats obtenus offrent une grande constance, malgré les variations des quantités d'aldéhyde formique et d'acide chlorhydrique ajoutées.

C'est ainsi que trois dosages, effectués sur une même solution de québracho, en faisant varier suivant une progression géométrique les quantités de formol et d'HCl, nous ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Tannin 0/0.....	25.45	25.43	25.48

alors que la méthode internationale donnait 24.26 0/0. Une telle constance milite donc en faveur de cette méthode, que nous avons appliquée à différents tannins catéchiques.

Le formol en milieu chlorhydrique permet donc de classer et de différencier les matières tannantes et peut servir à doser les tannins catéchiques seuls ou en mélange avec d'autres tannins. La constance des résultats obtenus, ajoutée à la rapidité et à la simplicité du mode opératoire, rend ce mode de dosage susceptible d'applications dans l'examen des extraits et des jusées, et dans le contrôle en tannerie.

Ainsi, un extrait de palétuvier donnant par la méthode officielle internationale 40.09 0/0 de matières tannantes a donné dans deux essais 38,6 de tannin précipitable par le formol en milieu chlorhydrique.

Le même extrait, mélangé à parties égales avec de l'extrait de châtaignier, a donné 40.8 de tannin précipitable par le formol c'est-à-dire le tannin afférent au palétuvier.

Dans un autre essai, on a dissous dans 500 cc. d'eau, 2^{sr},625 d'extrait sec de québracho titrant 70.8 0/0 + 4 gr. d'extrait de châtaignier titrant 31.9; on avait donc une solution :

Tannin de québracho	1.86
Tannin de châtaignier.....	1.276

on a trouvé en tannin de quéracho précipité par le formol chlorhydrique f,892 au lieu de 1,86.

Le filtrat acide provenant de la séparation du précipité de quéracho a été rendu ammoniacal et maintenu au bain-marie, jusqu'à disparition d'odeur ammoniacale; on a obtenu ainsi un second précipité représentant 0,87 de tannin attribuable au châtaignier, soit une différence de 0,406. La précipitation du châtaignier en milieu ammoniacal n'est donc que partielle, et comme le filtrat ne se colore plus par l'alun de fer en présence d'acide acétique et qu'il ne précipite pas par la solution de gélatine de M. Parker, il est probable que la partie du tannin de châtaignier non précipitée est engagée dans une combinaison avec le formol où les réactions du tannin ne se produisent plus.

N° 114. — Note sur la précipitation des matières colorantes des vins rouges et la recherche des colorants étrangers; par MM. Ferdinand JEAN et C. FRABOT.

Dans le procédé que M. Trillat a indiqué pour précipiter, au moyen du formol, la matière colorante des vins rouges, la précipitation est très lente, et le filtratum reste sensiblement coloré.

Nous avons constaté qu'on peut obtenir très rapidement la séparation complète des matières colorantes naturelles des vins rouges, avec obtention d'un filtratum absolument incolore, en opérant comme suit :

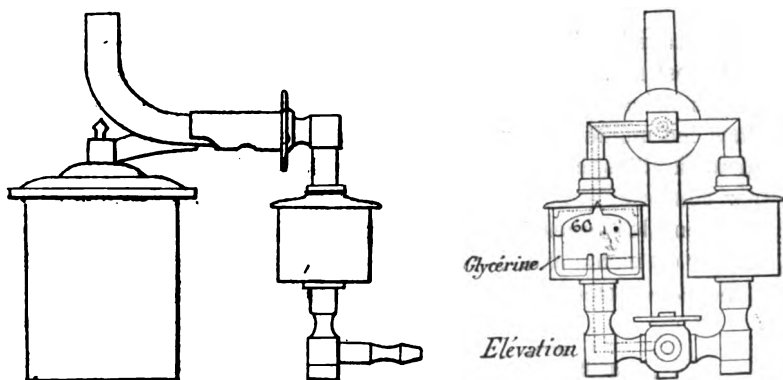
50 cc. de vin sont additionnés d'environ 1 cc. de formol à 40 0/0 et de 4 cc. d'acide chlorhydrique pur; on chauffe pendant quelques minutes au bain-marie, jusqu'à formation du précipité; on rend alors le liquide franchement ammoniacal, et on le maintient sur le bain-marie jusqu'à disparition de l'ammoniaque libre; on laisse refroidir et l'on filtre.

Avec les vins rouges naturels sur lesquels nous avons opéré, nous avons obtenu un filtratum incolore; au contraire, avec les vins frauduleusement additionnés d'une matière colorante artificielle, le filtratum possède la couleur propre à la matière colorante employée.

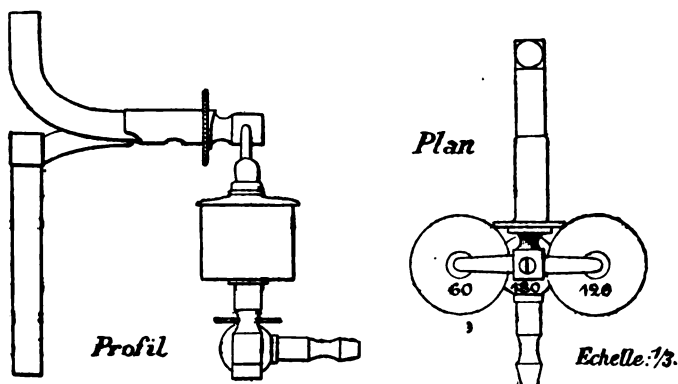
Nous appelons sur ce procédé, qui est très simple, l'attention des chimistes œnologues, et nous les invitons à vérifier si cette réaction est, comme nous le supposons, applicable aux vins rouges provenant de tous les cépages.

N° 115. — Becs brûleurs de laboratoire pouvant donner plusieurs chauffés constants, indépendamment de la pression de canalisation; par M. Albert BRUNO.

Type 3.1. — pouvant débiter à volonté 100, 150, ou 200 litres de gaz à l'heure selon la cloche de son régulateur à glycérine.



Nous avons adapté à un bec ~~Bussen~~ cintré, dit **bec Berthelot**, un régulateur à glycérine employé pour régler à 100 litres les appareils d'éclairage public. Nous avons établi deux cloches d'alésage différent pour 150 et 200 litres à l'heure.



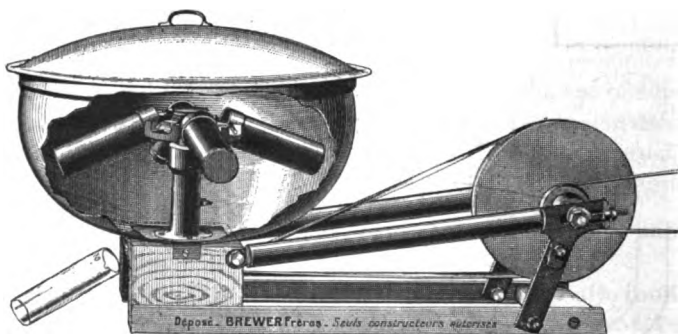
Type 3.2. — pouvant débiter à volonté 60, 120, ou 180 litres de gaz à l'heure, selon la position de son robinet à 3 voies qui commande deux régulateurs à glycérine de 60 et 120 litres respectivement.

L'un ou l'autre nous rend de grands services pour régulariser la marche d'un moteur à air chaud de laboratoire fonctionnant, si besoin est, de jour et de nuit, avec une pression de canalisation variant entre 24 et 72 mm. d'eau dans la journée.

**N° 116. — Centrifugeuse de laboratoire à frottements réduits ;
par M. Albert BRUNO.**

Le travail mécanique théorique à produire dans une centrifugeuse est nul. Toute l'énergie est absorbée par les frottements des pièces mécaniques entre elles et avec l'air ambiant. On se place dans les meilleures conditions pratiques en employant des roulements à billes, en substituant au cône de friction une transmission par courroie, et en entourant la portion de tore dans laquelle se meuvent les tubes d'une enveloppe hermétique, de révolution autour du même axe.

Nous pensons rendre service aux chimistes disposant de crédits



Centrifugeuse de laboratoire à frottements réduits de Bruno, ingénieur agronome.

modestes en leur présentant un appareil relativement peu coûteux, très solide, rigide, demandant pour une vitesse donnée le moins de force possible.

J'ai pu avec mon appareil, et un petit moteur à air chaud de 1/15 H. P. obtenir facilement 1800 tours à la minute, vitesse suffisante pour l'exécution des analyses par centrifugations demandées par les récentes instructions officielles.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur des causes d'erreurs dans l'emploi des réactifs de Tanret et de Millon ; F. REPITON (*C. R. Soc. biol.*, t. 62, p. 339 ; 2.3.1907). — Le réactif de Tanret précipite les substances albuminoïdes à froid et à chaud ; il précipite les alcaloïdes et les peptones à froid seulement ; mais il précipite aussi les urates et le benzonaphtol ; il peut donc conduire à une conclusion fausse à propos de l'urine, si l'on ne prend soin d'éliminer au préalable les urates, ou si le malade élimine une quantité notable de benzonaphtol ingéré comme médicament. Il importe donc, en urologie, avant d'employer le réactif de Tanret, d'isoler les urates (ce qui est facile avec un sel cuivreux et l'acide acétique, l'urate cuivreux étant insoluble dans l'acide acétique) et de rechercher dans le filtrat la réaction des peptones. Si cette réaction est positive avec le réactif de Tanret et négative avec le biuret, on peut conclure à la présence d'alcaloïdes ou de benzonaphtol.

Le réactif du Millon colore en rouge les substances albuminoïdes et la tyrosine ; mais il colore encore les corps phénoliques ou renfermant le groupe OH du noyau benzolique. Le benzonaphtol donne notamment avec lui une réaction positive. ARTHUS.

Nouvelles réactions de l'inosite ; G. DENIGÈS (*C. R. Soc. biol.*, t. 62, p. 507 ; 5.3.1907). — Après avoir rappelé la réaction colorée que présentent avec le nitroprussiate de soude, la solution des produits quinoniques provenant de l'attaque nitrique de l'inosite (évaporation à sec sans surchauffe de 0^{gr}05 d'inosite avec 1cc. d'ac. nitrique, dissolution du résidu dans 5cc. d'eau, addition après refroidissement de 2 gouttes de lessive des savonniers, de 5 gouttes d'une solution de nitroprussiate de soude récente à 10 p. 100 et de 1/2 cc. d'ac. acétique ; apparition d'une belle coloration bleue se dégradant rapidement vers le sépia pour devenir bientôt rouge) qu'il avait précédemment décrite, M. Denigès montre que cette même solution permet de réaliser toute une série d'autres réactions qui conduisent à une identification complète et facile de l'inosite.

Ce liquide réduit rapidement à froid, et mieux encore à chaud,

les sels d'argent en milieu sodico-ammoniacal, le réactif de Nessler et la liqueur de Fehlnig.

Si on le chauffe avec un égal vol. d'une solution d'acétate de mercure (acétate mercurique 5 gr., ac. acétique cristallisable 1 cc. eau 100 cc.), on obtient un trouble blanchâtre qui s'accroît vite pour faire place, en moins d'une minute d'ébullition, à un précipité jaune cohérent et abondant.

En lui ajoutant son vol. d'une solut. satur. d'acétate de soude, le mélange jaunit lentement; si on le porte à l'ébullition, la teinte jaune s'exalte d'abord, puis s'atténue pour devenir faiblement brunâtre; si on l'enlève du feu et si on l'agite de façon à le mettre en contact intime avec l'air, on fait réapparaître une coloration jaune intense.

En mélangeant 1 vol. d'une solution d'inosite oxydée par l'ac. nitrique, 1 vol. d'acétate mercurique et 1 vol. d'acétate de soude en sol. saturée, puis portant à l'ébullition, on obtient une réduction lente du sel de mercure, se manifestant par l'apparition de mercure réduit et, le plus souvent, surtout par refroidissement, de cristaux d'acétate mercurieux blancs et lamellaires.

Si on ajoute à la même solution des dérivés quinoniques de l'inosite 2 fois son vol. de solut. aq. à 5 0/0 d'acétate de baryte, de strontiane ou de chaux, on obtient à froid, au bout de quelques instants, une coloration jaune qui s'accroît, avec les acétates des deux derniers métaux, mais qui, à partir d'une demi-minute à une minute, dans le cas du sel de baryum, prend une teinte rosée avec fluorescence jaune. Si on chauffe, la teinte jaune s'exalte avec les trois sels; par une ébullition prolongée, elle passe au rougeâtre, puis au violacé ou au bleuté en même temps qu'il se dépose un précipité violet plus ou moins foncé. Ces divers mélanges chauds sont très oxydables; si on les agite, en les sortant du feu, au contact de l'air, ils deviennent: rosé avec le sel de baryum, jaune rougeâtre avec ceux de strontium et de calcium. En même temps, leurs précipités tendent vers une teinte plus rougeâtre: le fait est très marqué avec l'acétate baryum qui fournit ainsi, après refroidissement complet un précipité grenat très net.

Ces diverses réactions permettent l'identification de l'inosite urinaire.

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 JUIN 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. RONCHÈSE, interne en pharmacie à l'hôpital Cochin, présenté par MM. GRIMBERT et DELÉPINE ;

M. BLANCHETIÈRE (A.), pharmacien, licencié ès sciences, 15, rue Froidevaux, présenté par MM. DESGREZ et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. CARTERET (Georges), 68, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine, présenté par MM. DEFACQZ et LEBEAU.

M. LODDÉ (Lucien), pharmacien de 1^{re} classe, 7, rue Jankowski, au Mans, présenté par MM. FRANÇOIS et BÉHAL.

M. BUISSON (Albert), docteur en pharmacie, 7, rue Jankowski, au Mans, présenté par MM. FRANÇOIS et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;

Le Bulletin scientifique et industriel, de la maison Roure Bertrand fils ;

Les prix Nobel en 1904 ;

L'Industria chimica ;

Une thèse de M. Morel Kahn, intitulée : *Contribution à l'étude des carbures alcalino-terreux*.

La Société chimique d'Amsterdam se propose de fonder un fonds Bakhuis Roozeboom, pour aider et encourager aux recherches physico-chimiques, et elle sollicite des souscriptions.

M. P. LEBEAU fait connaître le résultat de ses recherches sur l'action du fluor sur le sélénium.

Dans un appareil en cuivre ou en platine, le fluor donne avec le sélénium un tétrafluorure liquide SeF_4 . Ce composé est détruit par l'eau avec un grand dégagement de chaleur. Il fume abondamment à l'air et sa vapeur est très toxique.

En présence du verre, on obtient de l'hexafluorure mélangé d'une petite quantité d'oxyfluorure. L'hexafluorure, déjà signalé par M. Prideaux, est un gaz d'une grande stabilité comparable à l'hexafluorure de soufre.

Son analyse a pu être faite en le soumettant à l'action d'une température élevée dans des tubes de silice, ou bien encore en le décomposant par le sodammonium.

M. BINET DE JASSONNEIX communique à la Société ses recherches sur la dissolution du chrome à haute température dans le cuivre, et sur la préparation et les propriétés d'une variété très divisée de chrome en mousse.

MM. Gabriel BERTRAND et W. MUTERMILCH ont trouvé que la coloration du pain bis résultait de deux actions diastasiques successives. La première, due à une protéase, donne de la tyrosine aux dépens des matières protéiques du gluten; la seconde, due à une tyrosinase, amène l'oxydation de la tyrosine et la production d'une substance brun noir.

Les deux diastases sont contenues dans le son. Elles y sont accompagnées de plusieurs autres, parmi lesquelles de la peroxydiastase. La tyrosinase du son est très résistante à la chaleur.

M. GRANGER décrit un procédé d'élimination de l'hyposulfite de sodium après fixage dans les épreuves photographiques, basé sur un traitement avec une solution étendue de permanganate de potassium. On détruit ensuite le permanganate pouvant rester dans l'épreuve par un traitement à l'acide oxalique en solution étendue.

M. GUICHARD entretient la Société de ses recherches sur l'iodure cuivreux.

SÉANCE DU VENDREDI 17 MAI 1907.

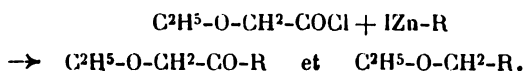
Présidence de M. BOUVEAULT, président.

M. LE PRÉSIDENT souhaite la bienvenue aux savants étrangers et aux membres non résidents, qui ont bien voulu répondre à l'appel que leur avait fait la *Société chimique* à l'occasion de son cinquantième ; sur sa demande, MM. Perkin sen., Liebermann, Reid et Hollemann viennent siéger à ses côtés.

M. le Président donne ensuite la parole aux membres non résidents qui s'étaient fait inscrire pour des communications.

M. BLAISE, poursuivant ses recherches sur l'action des chlorures d'acides sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc, signale trois réactions nouvelles qu'il a observées.

Le chlorure éthoxyacétique réagit de deux manières : il donne, d'une part, une cétone éthoxylée et, d'autre part, par suite d'une réaction anormale avec élimination de CO, un éther oxyde :

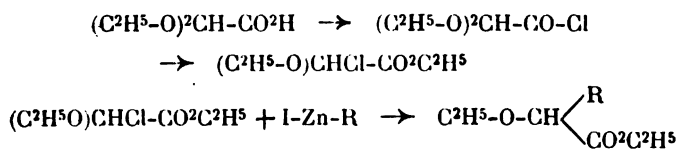


Dans le cas des homologues de l'acide éthoxyacétique, la seconde de ces réactions s'effectue seule et fournit un éther-oxyde de la

forme $\text{C}^2\text{H}_5\text{-O-CH-R}$. L'éther-oxyde étant dédoublable, on peut

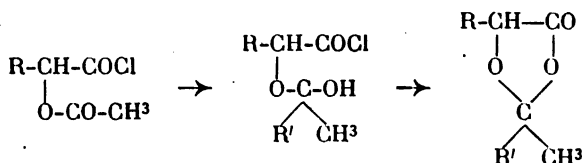
ainsi passer d'un alcool primaire R-OH à un alcool secondaire R-CHOH-R'.

L'acide diéthoxyacétique fournit une réaction curieuse conduisant finalement à l'éther-sel d'un acide α -éthoxylé. Ce fait tient à ce que le chlorure diéthoxyacétique n'est pas susceptible d'existence et se transpose aussitôt en éther chloroéthoxyacétique. On a alors la série suivante de réactions :



Comme on le voit, on peut ainsi passer d'un alcool R-OH à un acide α -éthoxylé $\text{R-CH} \begin{array}{l} \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$.

Les chlorures des acides α -acétoxylés donnent de même, avec les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc, une réaction assez intéressante. La réaction porte, en effet, d'abord sur la fonction éther-sel qui est transformée en fonction alcool tertiaire, sur laquelle réagit ensuite la fonction chlorure d'acide. Il se forme des cycloacétals mixtes à la fois éthers-oxydes et éthers-sels, d'un type à peu près inconnu jusqu'ici :



Les cycloacétals étant dédoublables par hydratation en cétones et acide alcool générateur, cette réaction constitue une méthode indirecte de préparation des cétones qu'on ne peut obtenir par action des chlorures d'acides sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc.

Enfin, M. Blaise signale qu'à partir des acides du groupe adipique, il y a réaction normale des dichlorures qui leur correspondent sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc.

C'est là une excellente méthode de préparation des dicétones de la forme $\text{R-CO-(CH}_2\text{)}^n\text{-CO-R}$, jusqu'ici presque inabordables. De même, en partant des chlorures-éthers $\text{ClCO-(CH}_2\text{)}^n\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, on arrive aux acides cétoniques $\text{R-CO(CH}_2\text{)}^n\text{CO}^2\text{H}$.

M. Blaise se propose de développer l'étude de la cyclisation des dicétones et des acides cétoniques, ainsi que celle de la lactonisation des acides-alcools qui correspondent à ces derniers.

Parmi les collaborateurs qui ont contribué à ces recherches, M. Blaise mentionne les noms de MM. Houillon, Koehler et Picard.

M. Paul SABATIER expose une application nouvelle de la méthode générale d'hydrogénation directe sur le nickel, qu'il a instituée en collaboration avec M. Senderens et avec M. Mailhe. Avec ce dernier, il a étudié les dicétones forméniques.

Les dicétones α (type diacétyle) donnent lieu à une formation régulière du glycol- α correspondant.

Les dicétones β (type acétylacétone) donnent surtout, comme dans d'autres cas, scission entre deux tronçons conduisant chacun à un alcool.

Les dicétones γ (type acétonylacétone) fournissent l'oxyde stable du glycol- γ correspondant.

Les auteurs ont été ainsi amenés à examiner les quinones. La quinone ordinaire, hydrogénée à 190° , se change intégralement en hydroquinone. A température plus haute, elle fournit seulement du benzène et de l'eau. Ces études sont poursuivies.

M. J.-B. SENDERENS expose le résultat de ses recherches sur la catalyse des alcools par le phosphore amorphe et les phosphates, qui l'ont conduit à une méthode générale de préparation des oléfines et des cyclènes. Le phosphore amorphe, employé dans ces expériences, est celui qui est livré par le commerce sous la forme d'une poussière impalpable, de couleur violacée, ayant 2.165 comme densité. De la vapeur d'eau passant sur une trainée de ce phosphore, chauffée dans un tube de verre au moyen d'une grille à analyse, donne dès 215° , et abondamment à 240 - 250° , du PH^3 pur, procédé commode pour la préparation de ce gaz. En remplaçant, dans cette expérience, l'eau par l'alcool éthylique, au lieu d'une réduction, on a dès 215° un dédoublement catalytique de cet alcool en eau et éthylène qui se dégage avec abondance à 230 - 240° , avec 5 0/0 seulement de PH^3 , facilement absorbable par du SO^4Cu en solution concentrée. Le propanol se conduit d'une façon analogue. La proportion de PH^3 se réduit à 3 0/0 pour le butanol, à 205° ; elle est de 0.8 0/0 pour l'alcool isobutylique à 185° ; elle est nulle pour le propanol₂ et le triméthylcarbinol à 150° . A toutes ces températures, les carbures éthyléniques correspondant aux alcools précédents se dégagent avec abondance. De même à 220 - 230° , l'alcool isoamylique se convertit en amyène; le cyclohexanol en cyclohexène, sans dégagement de PH^3 . Malheureusement, le pouvoir catalytique varie avec les différentes variétés de phosphore, et voilà pourquoi, pour ce dédoublement des alcools en eau et oléfines ou cyclènes, M. Senderens préfère s'adresser aux phosphates, parmi lesquels le phosphate d'alumine PO^4Al lui a donné les meilleurs résultats. C'est avec ce phosphate calciné qu'à des températures souvent inférieures à 300° , mais que l'on peut, sans aucune perturbation, porter jusqu'à 400° , l'auteur a transformé en oléfines correspondantes les *éthanol*, *propanol*, *butanol*, *méthyl₂-propanol*, *propanol₂*, *triméthylcarbinol*, *méthyl₂-butanol₂*, *méthyl₂-butanol₁*, *octanol₁*, *octanol₂*. — De même, il a transformé en cyclènes correspondants le *cyclohexanol*, les trois *méthylcyclohexanols*, le *diméthylcyclohexanol 1.3.4*, le *menthol*.

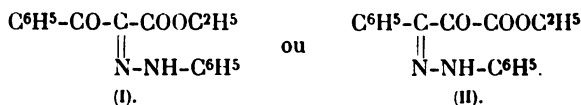
M. Senderens a porté ses recherches sur d'autres catalyseurs,

parmi lesquels il signale les *silicates* et la *silice*. Pour les silicates, le kaolin n'a décomposé l'éthanol que vers 400°, en donnant 95 0/0 d'éthylène ; la pierre ponce se comporte à peu près de même. Quant à la silice, elle présente la propriété singulière d'être, selon son état cristallisé ou amorphe, catalyseur déshydrogénant ou catalyseur déshydratant. L'auteur, en terminant, annonce qu'indépendamment des alcools, il a réussi à déshydrater catalytiquement les oxydes alcooliques et qu'il se propose d'étendre ces recherches à d'autres composés organiques.

M. WAHL, ayant fait réagir la phénylhydrazine sur le benzoylglyoxylate d'éthyle, dont il a décrit la préparation (voy. *Bull.* 1907, p. 461), a constaté que, suivant les conditions de l'expérience, cette réaction conduit à des composés différents.

En milieu acétique et froid, il se fait un produit d'addition $C^{17}H^{18}N^2O^4$, cristallisé en aiguilles blanches f. à 89-90°, très instables ; dans l'acide bouillant, deux molécules de phénylhydrazine fournissent la 1.3-diphényl-4-phénylhydrazopyrazolone-5, déjà connue.

Enfin, au sein de l'acide acétique concentré et froid, il se forme une *monophénylhydrazone* f. à 67-68°. La constitution de cette hydrazone peut répondre à l'une des deux formules suivantes :



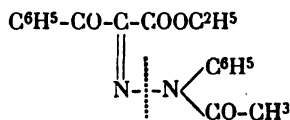
Sa constitution est démontrée par le fait de son identité complète avec le benzène-azobenzoylacétate d'éthyle.

Il en résulte que c'est le carbonyle α qui a réagi avec la phénylhydrazine, comme l'indique la formule I.

Si l'on remplace la phénylhydrazine par son dérivé paranitré, l'hydrazone obtenue est identique avec l'azoïque dérivé du paranitrodiazobenzène.

M. Wahl pense que ces faits sont de nature à apporter une nouvelle contribution à la question tant controversée de la constitution des azoïques mixtes. En effet, la fonction cétonique de l'éther benzoylglyoxylique a été mise en évidence par ses réactions ; il n'y a donc pas lieu de douter que le corps résultant de l'action de la phénylhydrazine est réellement une hydrazone. Cette constitution semble de plus démontrée par le fait déjà signalé par MM. Bülow et Hailer (*D. ch. G.*, t. 35, p. 925), à savoir que le benzène-azo-

benzoylacétate d'éthyle peut s'acétyle et que ce dérivé acétylé fournit par réduction de l'acétanilide :



M. WAHL a répété cette expérience et peut la confirmer entièrement ; elle lui semble (ajoutée à l'identité de l'hydrazone avec l'azoïque) constituer un ensemble de preuves qui résolvent la question.

M. VIGOUROUX expose un procédé nouveau, utilisé par lui, pour obtenir l'argent pur.

M. BRUNO expose les réactions et appareils suivants :

I. — Préparation de l'hydrogène au moyen du fer et de l'acide carbonique à froid et à la pression ordinaire.

L'attaque du fer en morceaux par l'eau et le gaz carbonique est assez intensifiée et accélérée par l'agitation mécanique pour donner une réaction intégrale en 36 heures, à la température et à la pression ordinaires. Si on ajoute à l'essai du nitrobenzène, elle se transforme en aniline.

II. — Centrifugense de laboratoire à frottements réduits.

Les appareils ordinaires consomment l'énergie mécanique uniquement dans les frottements des pièces entre elles et avec l'air. On atteint le meilleur rendement en réduisant les frottements par l'emploi de roulements à billes, d'une multiplication par courroie au lieu des cônes, et d'une enveloppe hermétique de révolution autour de l'axe de rotation.

III. — Deux nouveaux brûleurs à gaz.

Ces becs peuvent donner chacun trois chauffes constantes, lorsque la pression de canalisation varie. Le principe est l'adjonction au bec cintré, dit bec Berthelot, des petits régulateurs à glycérine utilisés pour l'éclairage. La sensibilité est meilleure qu'avec le régulateur Moitessier, et on obtient ainsi d'un moteur à air chaud une vitesse de régime sensiblement constante pour un travail donné.

Prix de Chimie organique.

Rapporteur, M. MAQUENNE.

M. René Locquin, préparateur de chimie organique à la Sorbonne, est docteur ès sciences physiques depuis 1904. Ses premières recherches ont porté sur l'action de l'hexaméthylène-tétramine sur les éthers des acides chlor- et bromacétique. Il a pu ainsi préparer très régulièrement les chlorhydrate et bromhydrate de glycocollate d'éthyle.

La thèse de M. R. Locquin est le résultat d'un nombre considérable de recherches effectuées en partie seul, en partie en collaboration avec M. Bouveault. Elle a pour titre : *Action de l'acide nitreux et de ses dérivés sur les éthers β -cétoniques- α -substitués*. Il y a généralisé et expliqué les observations intéressantes, mais parfois contradictoires, de Victor Meyer et de ses élèves, et a déterminé, après de multiples essais, les conditions expérimentales qui rendent intégraux les dédoublements observés par lui.

On peut résumer ainsi les résultats les plus importants de son travail :

1° Les acides β -cétoniques- α -substitués, corps instables, sont transformés par l'acide nitreux en acide carbonique et α -oximido-cétones ; l'agent de nitrosation le plus énergique est le chlorure de nitrosyle en solution étherée.

2° Les éthers β -cétoniques- α -substitués sont transformés par l'acide nitreux en acide gras et éther d'un acide α -oximidé ; l'agent de nitrosation le plus avantageux est le sulfate de nitrosyle en solution dans l'acide sulfurique concentré.

3° On remonte très aisément des α -oximido-cétones aux α -dicétones et des éthers α -oximidés aux éthers des acides α -cétoniques en les traitant, dissous dans l'acide formique, par le sulfate de nitrosyle.

4° L'hydrogénation des éthers α -oximidés se fait aisément au moyen du zinc en poudre et de l'acide chlorhydrique alcoolique ; elle fournit les éthers des acides α -aminés et par conséquent ces acides eux-mêmes.

On peut donc, grâce à ces dernières méthodes, préparer les α -dicétones, les homologues de l'acide pyruvique et du glyocolle. M. Locquin a étudié sans collaboration avec un soin particulier l'acide méthyléthylpyruvique et ses dérivés et en particulier la leucine correspondante. Dans ce travail actuellement sous presse, il

a dédoublé cette leucine et montré que l'un des deux énantiomorphes était identique à une leucine découverte par M. Ehrlich dans les mélasses de betteraves ; il a donc réalisé la synthèse totale de cette leucine active.

En appliquant une des méthodes de Grignard au chlorure d'isobutyle, M. Locquin a fait la synthèse de l'alcool isoamylique et l'a caractérisé au moyen de sa semicarbazone de pyrurate ; on sait qu'il est pratiquement impossible d'extraire à l'état de pureté cet alcool de l'alcool amylique commercial.

S'intéressant beaucoup à la caractérisation des espèces chimiques liquides au moyen de corps cristallisés, M. Locquin a découvert un intéressant mode de caractérisation des acides qui consiste à préparer leurs éthers d'acétol et à faire les semicarbazones de ces éthers.

Enfin, M. Locquin a étudié, en collaboration avec M. Bouveault, l'action du sodium à froid sur les éthers-sels des acides gras. Ces auteurs ont montré qu'en présence d'un dissolvant sans action chimique (éther absolu ou benzène), le sodium divisé s'unit sans dégagement d'hydrogène avec les éthers-sels et cela molécule à molécule.

On obtient ainsi un mélange de deux molécules d'alcoolate de soude et d'une molécule du dérivé disodé

$$\begin{array}{c} \text{R-C-O-Na} \\ \parallel \\ \text{R-C-O-Na} \end{array}$$

que l'eau

transforme dans l'acyloïne R-CO-CH(OH)-R . Les acyloïnes ainsi obtenues, soumises à la déshydrogénation par la méthode Sabatier et Senderens, donnent les α -dicétones symétriques ; hydrogénées au moyen du sodium et de l'alcool absolu, elles fournissent les mélanges des deux glycols bisecondaires symétriques stéréoisomères et l'alcool secondaire $\text{R-CH(OH)-CH}^2\text{-R}$. L'oxydation de ces derniers conduit à l'homo-acylone $\text{R-CO-CH}^2\text{-R}$. On peut donc à volonté, avec l'acide gras $\text{R-CO}^3\text{H}$, préparer soit l'acylone R-CO-R (distillation du sel de calcium), soit l'homo-acylone (procédé Bouveault et Locquin).

L'ensemble de ces intéressantes recherches forment, à mon avis, un bagage déjà important ; je serais heureux que la commission des prix proposât M. R. Locquin au conseil de la Société pour le prix de chimie organique fondé par M. Herran.

Prix de la chambre syndicale des grains et farines.

Rapport de M. LINDET.

Le commerce belge a, depuis un an, importé en France des quantités considérables d'une farine blanche de maïs, d'origine américaine; cette farine, dont le prix est d'environ $\frac{1}{3}$ moins élevé que celui de la farine de froment, est destiné à remplacer celle-ci partiellement dans la fabrication du pain.

Les caractères microscopiques de la farine de maïs et de la farine de froment permettent de distinguer nettement la présence de la première dans la seconde, quand elles sont crues; mais il n'en est pas de même quand les farines sont cuites à l'état de pain; les grains y sont alors gonflés et déformés. De plus, quand la dose de farine de maïs n'est pas trop élevée, l'aspect extérieur du pain, sa couleur, son odeur et sa saveur ne trahissent pas la fraude.

La chambre syndicale des grains et farines, soucieuse d'assurer la loyauté de son commerce, a demandé à la *Société chimique* de rechercher un procédé qui permet de reconnaître la fraude sur le pain cuit, et a attribué un prix de 200 francs à l'auteur du meilleur travail sur la question.

M. Collin a constaté que la farine de maïs se présente en grande partie sous forme de gruaux et que l'amidon de ces gruaux résiste mieux à l'action de la chaleur humide que l'amidon de froment; ils se rencontrent, dans le pain, moins déformés que ceux-ci, et peuvent être reconnus, si on sait les isoler au préalable, ou tout au moins les concentrer dans un petit volume.

A cet effet, M. Collin malaxe, sous un filet d'eau, et au-dessus d'un tamis du n° 240, une boulette de 10 gr. de mie de pain. La plus grande partie de l'amidon traverse la soie, et celle-ci retient un mélange de gruaux de maïs peu ou point déformés, de débris d'enveloppe, de masses de gluten et de grains gonflés d'amidon de froment. Ce mélange, mis en suspension dans la glycérine, est ensuite étudié au microscope.

Votre commission des prix, d'accord avec M. Regnault-Desrozières, président de la chambre syndicale des grains et farines, considère que le travail de M. Collin résout bien la question posée, et décerne à M. Collin le prix que la chambre syndicale a bien voulu y attacher.

Prix de la chambre syndicale des produits pharmaceutiques.

(Etude qui serait reconnue utile au développement de l'industrie des produits pharmaceutiques : préparation économique d'un produit, recherche de sa pureté, des fraudes dont il est l'objet, etc.)

Valeur du prix..... 250 fr.

Rapport de M. MOUREU.

M. R. Combes, pharmacien, 16, rue de la Tour-des-Dames, à Paris, a présenté un mémoire ayant pour titre : *Sur un procédé de préparation et de purification des dérivés oxyantraquinoniques et oxynaphtoquinoniques en général, du juglon et de l'émidine en particulier.*

Le juglon est un principe cristallisé, purgatif, qui fut extrait du péricarpe du *Juglans regia*, en 1856, par A. Vogel et Reischauer. Au point de vue chimique, c'est une oxynaphtoquinone. En collaboration avec le docteur Brissemoret, l'auteur a montré que ce composé forme, avec l'acétate de nickel en solution aqueuse, une combinaison de couleur violette, dédoublable, par agitation avec le chloroforme, en juglon, qui se dissout dans ce véhicule, et acétate de nickel, qui est régénéré.

Cette réaction est générale pour les oxyquinones ; jointe à la coloration que prennent les oxyquinones en présence des vapeurs d'ammoniaque, et à la stabilité plus ou moins grande des composés formés, elle a permis aux auteurs d'établir un procédé commode pour caractériser les oxyquinones, et de faire, dans une certaine limite, la diagnose de la série à laquelle elles appartiennent.

MM. Brissemoret et Combes ont montré, au cours de leurs recherches, que le juglon existe non seulement dans les parties vertes du *Juglans regia*, mais aussi dans celles du *J. nigra*, *J. cinerea*, *Pterocarpa caucasica*, et *Carya olivæformis*. Les fruits et les feuilles de ces différentes espèces pourront donc servir à préparer le juglon dans les contrées où elles croissent et où manque le *Juglans regia*.

Les auteurs ont fondé sur l'emploi de l'acétate de nickel un procédé de préparation du juglon pur, qui est très simple et plus avantageux, au point de vue économique, que ceux qu'on avait indiqués avant leurs recherches.

L'émodine est un autre principe purgatif, qui a été découvert, dans la rhubarbe, par Warren de la Rue et H. Muller. Sa constitution chimique est celle d'une méthyltrioxyanthraquinone. M. Combes a appliqué à son extraction la réaction à l'acétate de nickel, en lui faisant subir quelques modifications. Les rendements qu'il obtient en émodine pure sont supérieurs à ceux que fournissent les méthodes utilisées antérieurement.

Je dois dire, en terminant, que la réaction à l'acétate de nickel permet d'extraire non seulement le juglon et l'émodine, mais aussi les différentes oxynaphthoquinones et oxyanthraquinones existant dans le règne végétal.

En résumé, le mémoire de M. Combes renferme des faits nouveaux intéressants. La plupart, il est vrai, ont été trouvés en collaboration avec M. Brissemoret. Mais un certain nombre d'observations sont personnelles à M. Combes, qui a fait une étude approfondie des méthodes de préparation.

Prix de la Pharmacie centrale de France.

Rapport de M. MOUREU.

Les dermatologistes sont unanimes à affirmer que l'huile de cade est un médicament nécessaire dans le traitement des affections cutanées, et qu'aucun goudron, aucun succédané ne peut la remplacer dans certains cas déterminés. Or, ce médicament est souvent falsifié. M. Pépin en a fait une étude approfondie.

Après avoir vainement tenté d'obtenir des renseignements sur sa préparation industrielle, M. Pépin est allé étudier sur place, dans le Midi de la France, les procédés d'obtention de ce produit ; il en a lui-même préparé par des procédés de laboratoire. Muni d'échantillons d'une identité indéniable, il a étudié les caractères, les réactions et la composition de l'huile de cade *vraie*. Il a pu ainsi reconnaître que certains caractères, indiqués par les auteurs antérieurs comme s'appliquant à l'huile de cade *vraie*, appartiennent, en réalité, à des produits introduits par fraude dans le médicament. C'est ainsi que l'huile de cade *vraie*, traitée par l'éther de pétrole, dans lequel elle se dissout partiellement, donne une liqueur éthérée qui, agitée avec une solution aqueuse étendue d'acétate neutre de cuivre, puis diluée avec de l'éther ordinaire, ne présente jamais de coloration verte ; toute huile donnant ce caractère doit être re-

jetée, comme vraisemblablement falsifiée avec du goudron de pin. Or, cette réaction, nettement différentielle, a précisément été considérée par nombre d'auteurs comme s'appliquant à l'huile de cade vraie. La constatation de ce simple fait montre qu'ils n'ont eu à leur disposition que des produits falsifiés ou préparés avec d'autres espèces de conifères que le *Juniperus oxycedrus*.

Le travail de M. Pépin forme un ensemble de recherches très personnelles à l'auteur, et constitue une importante contribution à l'étude d'un médicament complexe, que sa complexité même permettait de frauder presque impunément.

Prix de la pharmacie centrale de France.

Rapporteur : M. LINDET.

Au moment où la peinture au zinc tend à remplacer la peinture à la céruse, il devient intéressant de posséder une méthode d'analyse permettant de contrôler rapidement la teneur en oxyde de zinc des produits employés, et d'assurer ainsi la loyauté des transactions commerciales.

La méthode qui a été proposée, au concours du prix Buchet, par M. Tambon, pharmacien principal de la marine à Lorient, repose sur la solubilité rapide et complète de l'oxyde de zinc, dans une liqueur, constituée par un mélange à parties égales d'ammoniaque, de solution de carbonate d'ammoniaque à 20 0/0, de solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 20 0/0, mélange que M. Tambon appelle « liqueur tri-ammoniacale ». Les impuretés qui souillent l'oxyde de zinc dans les blancs de zinc, céruse, sulfate de baryte, etc., y sont au contraire insolubles; il en est de même du zinc métallique, qui, mélangé à l'oxyde, constitue le gris de zinc; il en est de même du sulfure de zinc et du sulfate de baryte, qui, par leur mélange au blanc de zinc, forment les produits connus aujourd'hui sous le nom de lithopones, et dont l'emploi se répand de plus en plus dans la peinture. Si le produit, soumis à l'analyse, est préparé à l'huile, il convient naturellement de le débarrasser de celle-ci au préalable, au moyen des dissolvants appropriés.

La dissolution rapide et exclusive de l'oxyde de zinc dans la solution indiquée ci-dessus, permet de mener rapidement l'analyse; il suffit de peser le résidu lavé et séché pour en déduire, par

différence, le poids de zinc dissous, et ce n'est que dans le cas où l'on veut avoir plus de précision, qu'il est utile de doser volumétriquement, par le sulfure de sodium, le zinc contenu dans la liqueur tri-ammoniacale.

Le procédé de M. Tambon constitue un procédé d'analyse industriel, qui peut rendre de grands services dans le contrôle des produits destinés à la peinture, et votre commission, d'accord avec M. Buchet, décerne à M. Tambon le prix de la pharmacie centrale.

Prix de la chambre syndicale de la parfumerie française.

Rapport fait par M. HAMONET au nom de la commission des prix.

Sur la proposition de son président, M. Piver, la *Chambre syndicale de la parfumerie française* a mis gracieusement à la disposition de la Société chimique de France une médaille d'or de 250 francs, pour récompenser le meilleur travail sur les questions suivantes, ou toute autre intéressant l'industrie de la parfumerie :

1° Augmentation, par la sélection, le mode de culture, le choix des engrais, du rendement des plantes à essences, sans diminuer la qualité de celles-ci ;

2° Amélioration, au cours de la distillation, de la qualité des essences, soit en arrêtant la décomposition des éthers, des acétals, etc., soit, au contraire, en favorisant leur formation ;

3° Reconnaissance de la falsification des essences et des parfums ;

4° Recherche d'un dissolvant pouvant remplacer l'alcool en parfumerie.

Les mémoires présentés à la Société chimique de Paris par M. Charabot seul, ou en collaboration avec MM. Hebert et G. Laloue, et insérés dans le Bulletin de 1904 à 1907, ont paru à votre commission des prix répondre très bien à la première question. Ils contiennent, en effet, avec des observations judicieusement choisies et soigneusement décrites, des conclusions qui n'intéressent pas moins l'industriel que le physiologiste. Qu'il me soit permis d'en citer quelques-unes :

1° Toutes les influences capables de modifier les plantes de manière à les rendre plus aptes à la fonction chlorophyllienne, comme l'air sec, les engrais au nitrate de sodium, etc., favorisent

la formation des éthers des alcools terpéniques (*Bull.*, t. 27, p. 914; 1902);

2° C'est dans les feuilles du *géranium* que se localisent les composés terpéniques (*Bull.*, t. 29, p. 841; 1903);

3° Dans le *mandarinier*, c'est encore la feuille qui contient le plus de méthylanthranilate de méthyle, tandis que dans les tiges les terpènes s'accumulent en plus grande proportion (*Bull.*, t. 31, p. 206; 1904).

Les alcools libres au début de la végétation se modifient à mesure que la saison s'avance, soit en s'éthérifiant, soit en se déshydratant pour se transformer en produits terpéniques (*Bull.*, t. 31, p. 893);

4° Dans l'*oranger* (*citrus bigaradia*) le poids des huiles essentielles augmente sensiblement dans la fleur, lorsque l'organe est en son plein développement (*Bull.*, t. 31, p. 937).

5° Dans le *basilic* (*ocimum basilicum*), type d'une plante annuelle, avant la floraison, les feuilles sont sensiblement plus riches que les tiges en composés odorants. Au début de la floraison, la proportion centésimale d'huile essentielle subit une diminution, qui s'accroît très sensiblement dans les parties vertes et même un peu dans les inflorescences, pendant que s'accomplissent les fonctions de la fleur (*Bull.*, t. 33, p. 236, 1905). Mise à l'abri de la lumière solaire, la plante consomme l'huile essentielle qu'elle renferme et notamment les composés terpéniques (*Bull.*, t. 33, p. 584). Au moment de la floraison complète, l'huile essentielle du basilic est plus pauvre en estragol, mais plus riche en linalol et en composés terpéniques, dans l'inflorescence que dans la tige et les feuilles (*Bull.*, t. 33, p. 590). Le travail de la fécondation et de la fructification entraîne une consommation de produits odorants telle, que si on supprime les inflorescences du basilic au moment de leur formation, le poids absolu d'huile essentielle obtenu au moment de la récolte sera presque doublé (*Bull.*, t. 33, p. 1126).

6° Dans l'*oranger à fruits doux*, type d'une plante vivace ligneuse, la proportion d'essence et notamment de citral est presque douze fois plus grande dans les feuilles que dans la tige (*Bull.*, t. 35, p. 912; 1906).

7° Enfin l'étude que viennent de publier, en mars 1907 (*Bull.* (4), t. 1, p. 289), MM. Charabot et G. Laloue sur l'*absinthe* (*artemisia absinthium*), type d'une plante vivace herbacée, confirme toutes les conclusions que je viens d'énumérer.

Je n'ai pas besoin d'insister pour faire ressortir tout le parti,

que peuvent retirer de ces observations, ceux qui s'adonnent à la culture ou à l'exploitation des plantes à essences. Ils y trouveront en effet, soit la justification ou la confirmation de méthodes déjà pratiquées, soit d'utiles renseignements pour les modifier, en vue d'obtenir ou un rendement meilleur, ou des qualités plus recherchées.

Comme MM. Charabot et Hebert ont déjà reçu chacun un prix de 500 francs (fondation Pillet), pour ces intéressantes recherches, la commission a jugé bon, avec l'assentiment de M. le président du syndicat de la parfumerie française, d'attribuer à M. G. Laloue la médaille d'or de 250 francs.

Prix du syndicat général des cuirs et peaux.

Rapporteur : M. LINDER.

Le nombre des substances tannantes employées dans l'industrie s'est, depuis quelques années, considérablement accru; celles-ci sont généralement employées à l'état d'extrait, et l'industrie des peaux a intérêt à connaître les caractères distinctifs des différents tannins qui composent ces extraits : aussi le syndicat général des cuirs et peaux de France a-t-il mis au concours la question suivante : « caractérisation des différents extraits tannants, permettant de reconnaître les fraudes par substitution à un extrait déterminé, d'un extrait différent et de qualité inférieure ».

Il est inutile d'insister sur la difficulté que cette question présente, et on ne saurait trouver, d'un seul coup, des réactions capables de différencier une trentaine de tannins analogues. Cependant un grand pas a été fait dans la solution de la question par MM. Ferdinand Jean et Frabot. On sait que la distillation sèche permet de classer les différents tannins en deux groupes, ceux qui, comme l'écorce de chêne, le palétuvier, la lentisque, le quebracho, l'hémlock, fournissent de la pyrocatechine, et ceux qui, comme le bois de chêne, l'épine-vinette, le châtaignier, le campêche, le divi-divi, le myrobolans, etc., fournissent du pyrogallol. MM. Ferdinand et Frabot ont montré que ces deux groupes peuvent être caractérisés par une réaction plus simple : les premiers, traités, à une dilution convenable, par du formol en présence d'acide chlorhydrique, donnent un précipité volumineux, qui,

dans un grand nombre de cas, renferme tout le tannin, tandis que les seconds, dans les mêmes conditions, ne précipitent pas.

Cette méthode a l'avantage de pouvoir séparer quantitativement les tannins, quand ils appartiennent à deux groupes différents, reconnaître et doser, par exemple, les tannins du palétuvier et du québracho dans les extraits d'écorce de châtaignier.

La constance des résultats et la rapidité du dosage permettent de considérer ce procédé comme susceptible d'être appliqué dans l'examen des extraits et des jusées et dans le contrôle de la tannerie. Mais votre commission, d'accord avec la Chambre syndicale, considère que la question, telle qu'elle a été posée, n'est pas complètement résolue, et en félicitant MM. Ferdinand Jean et Frabot d'avoir fait faire à cette question un pas important, leur accorde la somme de 100 francs à titre d'encouragement, et espère qu'ils continueront leurs intéressantes recherches.

Prix du syndicat des Huiles essentielles.

(Fondation PILLET.)

MESSIEURS,

Deux candidats ont adressé à la *Société chimique de France* des mémoires en vue de l'obtention du *Prix du syndicat des Huiles essentielles* :

M. Rodié, chimiste de la maison Lautier fils, de Grasse, a publié, dans le *Bulletin de la Société chimique de France*, des études sur les essences de sabine de France et de thym d'Espagne. Ces travaux, faits avec un soin tout particulier, constituent une contribution très intéressante à l'étude individuelle des diverses huiles essentielles. Depuis plusieurs années, grâce à des travaux de ce genre, le commerce des essences s'est considérablement transformé. On sait maintenant quelles doivent être les constantes physiques et la composition des principales essences. La *Société chimique de France* a déjà récompensé, d'ailleurs, de jeunes savants qui s'étaient attachés à ce genre d'études.

Cette année, désirant récompenser des travaux de plus grande envergure, un sujet de concours avait été proposé pour l'obtention du prix. Ce dernier devait être attribué à une *Étude des constituants principaux des huiles essentielles ; leur préparation dans le laboratoire et dans l'industrie*.

Aucun mémoire n'ayant été présenté sur cette question, il n'y a pas eu lieu de décerner le prix.

Mais nous proposons à la commission d'accorder à M. Rodié un encouragement de 200 francs au nom du syndicat des Huiles essentielles.

Le rapporteur, Louis PILLET.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 24 MAI 1907.

Présidence de M. SISLEY.

MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont étudié les réactions auxquelles donne lieu la dissolution du bromure et du chlorure d'argent dans l'hyposulfite de soude.

Ils ont reconnu que, contrairement aux hypothèses admises jusqu'ici, ces réactions ne sont pas identiques à celles qui se produisent quand on ajoute du nitrate d'argent dans l'hyposulfite de soude.

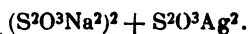
La quantité maxima de bromure d'argent, que l'on peut dissoudre dans des solutions de 15 à 45 0/0 d'hyposulfite de soude, semble correspondre à un sel double provenant de l'action de 5 molécules de nitrate d'argent sur 9 molécules d'hyposulfite de soude et non, comme on le croyait, à l'hyposulfite double $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2$ qui provient de l'action de 2 molécules de bromure d'argent sur 2 molécules d'hyposulfite de soude.

Du reste, ce dernier sel est insoluble dans l'eau ou dans l'hyposulfite, et s'il se formait, on le retrouverait dans le résidu insoluble après saturation de l'hyposulfite de soude par un excès de bromure d'argent. Or, ce résidu insoluble est formé uniquement de bromure d'argent.

La solution saturée de bromure d'argent donne par évaporation fractionnée, ainsi que par précipitation par l'alcool, un hyposulfite double qui a été identifié par sa composition centésimale et ses propriétés avec le sel double $(S^2O^3Na^2)^2 + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$. Ce sel, qui est très soluble dans l'eau (80 0/0 à 15°), se décompose lentement en solution très diluée (à 1/1000) en donnant AgS. La

solution aqueuse concentrée laisse déposer assez rapidement des cristaux transparents prismatiques, insolubles dans l'eau, que leur composition centésimale et leurs propriétés ont permis d'identifier avec le sel double $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + \text{S}^2\text{O}^3\text{Ag}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

La quantité maxima de chlorure d'argent que l'on peut dissoudre dans les solutions d'hyposulfite de soude correspond sensiblement à 2 molécules de chlorure d'argent pour 3 molécules d'hyposulfite de soude, ce qui correspondrait au sel double :

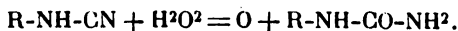


La solution saturée, abandonnée à elle-même, laisse déposer, après quelque temps, de gros cristaux transparents prismatiques, insolubles dans l'eau, dont les propriétés sont identiques à celles de l'hyposulfite double insoluble isolé à partir de la solution de bromure d'argent. Sa composition ne diffère de celle de cet hyposulfite double que par l'eau de cristallisation, dont il renferme 2 molécules au lieu d'une.

Si l'on cherche à isoler les sels doubles formés par les procédés indiqués pour le bromure d'argent, on obtient un corps dont la composition n'est pas constante. Elle est intermédiaire entre celle des deux hyposulfites doubles isolés à partir du bromure. Ces deux mêmes hyposulfites ont pu être isolés, analysés et identifiés à partir de ce composé, qui est probablement un mélange en proportions variables de ces deux sels doubles.

MM. Lumière et Seyewetz indiquent les conclusions pratiques qui peuvent être déduites des propriétés des sels doubles formés dans les réactions précédentes, relativement à l'emploi de l'hyposulfite de soude pour le fixage des plaques et papiers photographiques au bromure et au chlorure d'argent.

M. P. PIERRON a reconnu que la réaction, signalée par Radzizewsky (*D. ch. G.*, t. 18, p. 355), de l'eau oxygénée en milieu alcalin sur le groupement nitrile s'étend au cas où celui-ci appartient à une cyanamide aromatique primaire; la cyanamide s'hydrate, se transforme en urée, tandis que l'oxygène atomique de l'eau oxygénée se dégage :



Ainsi, M. Pierron a pu passer aisément de la pseudocumidylcyanamide (1) à la pseudocumidylurée; cristallisée dans l'alcool,

(1) Cette cyanamide s'obtient en traitant la pseudocumidine par le bromure de cyanogène en solution aqueuse. Après cristallisation dans l'alcool, ce sont des prismes incolores peu transparents, fusibles à 126°; leur dérivé benzoylé fond à 94°.

cette dernière a l'aspect de prismes incolores, aplatis, très brillants, fusibles à 237°, en tout semblables à ceux que donne l'action du cyanate de potasse sur le chlorhydrate de pseudocymidine.

Il a suffi de dissoudre la cyanamide dans un excès de potasse caustique à 5 0/0 et d'ajouter un excès d'eau oxygénée à 12 volumes. Le dépôt d'urée commence après quelques minutes ; il se prolonge plusieurs jours et ne s'achève que très lentement à la température ordinaire, si l'on a soin de rajouter de l'H²O² lorsqu'elle disparaît de la liqueur. La réaction peut être accélérée par un chauffage vers 50°, comme le fait Radzizewsky pour les nitriles. Mais alors des réactions secondaires, décelées par le brunissement de la liqueur et par l'odeur des carbylamines, se superposent à la principale et la masquent en partie.

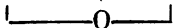
La rapidité de la transformation paraît diminuer pour les cyanamides dont la molécule est plus simple ; à une même concentration, le dépôt donné par la métaxylylcyanamide apparaît après plusieurs minutes ; pour la phénylcyanamide, il faut quelques heures. Avec la métanitrophénylcyanamide, les azocyanamides, au contraire, il se forme presque immédiatement.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 11 JUIN 1907.

Présidence de M. DE REY-PAILHADE.

MM. Paul SABATIER et A. MAILHE avaient indiqué antérieurement que l'acétonylacétone $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ subit sur le nickel une hydrogénation directe très facile. On obtient de l'eau et l'oxyde $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, bouillant à 91°, identique à celui que

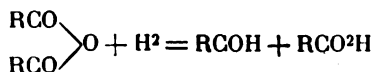


M. Béhal avait préparé par une autre voie.

MM. Paul Sabatier et A. Mailhe ont réalisé l'hydrogénation directe des anhydrides d'acides forméniques sur le nickel divisé.

Comme on l'avait déjà indiqué pour l'anhydride acétique, les anhydrides propionique, butyrique, isobutyrique, isovalérique,

sont transformées sans difficulté et sans altération du métal ; elles donnent lieu à la réaction :



La majeure partie de l'aldéhyde est hydrogénée et transformée en alcool RCH^2OH . Ce dernier se formant ainsi au contact de l'acide, il en résulte toujours une certaine proportion de l'éther-sel $\text{RCO}^2.\text{CH}^2\text{R}$.

MM. Paul Sabatier et A. Mailhe ont continué à étudier l'action des oxydes métalliques sur les alcools primaires de la série grasse.

Les oxydes réductibles aisément par l'hydrogène sont également faciles à réduire par les alcools à température généralement inférieure à 300° , et fournissent avec mise en liberté d'aldéhyde, d'eau et d'anhydride carbonique, soit un oxyde inférieur irréductible, soit du métal divisé.

Ces derniers, une fois formés, exercent habituellement sur l'alcool un dédoublement catalytique en aldéhyde et hydrogène. Mais il y a des cas différents :

Ainsi, l'oxyde Tu^2O^5 , obtenu par réduction de TuO^3 , est un catalyseur remarquable de déshydratation qui, au-dessous de 300° , permet de dédoubler sans complications, ni condensations moléculaires, les alcools primaires en eau et carbures éthyléniques correspondants. Il produit sur l'alcool benzylique, par déshydratation, la même résine $(\text{C}^7\text{H}^6)^x$ que les autres déshydratants. L'oxyde bleu de molybdène Mo^2O^5 donne les deux réactions, c'est-à-dire, à la fois, de l'aldéhyde et du carbure éthylénique.

Il en est de même avec l'oxyde UO^2 , où l'on observe en même temps la formation d'hydrocarbures fluorescents assez abondants, dont les auteurs poursuivent l'étude.

M. MURAT indique la formation de composés dérivés de l'orthométhylcyclohexanol. En faisant agir le chlorure de cet alcool sur le méthylate ou l'éthylate de sodium, il obtient le méthanoxy-méthylcyclohexane, liquide bouillant à 148° , et l'éthanooxyméthylcyclohexane bouillant, à 156° .

Par action des chlorures d'acide sur le même alcool, on obtient le propanoate du méthylcyclohexanol, bouillant à 188° ; le penta-noate, à 225° ; le benzoate, à 240° sous 111 mm.

En faisant agir, selon la méthode de Grignard, l'o.-méthylcyclohexanone sur le bromure d'éthylmagnésium, on obtient l'alcool homologue ou méthyléthyl_{1,2}-cyclohexanol₂, liquide d'odeur cam-

phrée, bouillant à 181°. Son éther acétique bout à 200°; son carbure éthylénique, à 151°. — Ce carbure, hydrogéné sur le nickel, donne le méthyléthyl_{1,3}-cyclohexane, bouillant à 148°.

M. DE REY-PAILHADE communique des travaux nouveaux sur le philothion qui feront l'objet d'un mémoire dans le *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 117. — Hydrolyse lente, hydrolyse rapide; par M. A. ROSENSTIEHL.

A l'occasion d'une note de M. Colson (1), sur « l'Ionisation des sulfates de chrome » je crois opportun de rappeler mes anciens travaux sur l'hydrolyse des fuchsines. M. Colson attribue à M. Wyrouboff (2), l'idée de comparer les sels de chrome de M. Recoura aux éthers, tandis que cette idée est, en réalité, plus ancienne.

C'est en 1896 que je l'ai développée (3), à propos de la constitution des fuchsines et pour répondre aux expériences de M. Tortelli (4), ayant pour objet de démontrer que les fuchsines possèdent le caractère chimique des sels et non celui des éthers.

J'ai cité les sels de chrome de M. Recoura, les acétochlorures de fer de Scheurer-Kestner et les iodométhylates du triaminotriphénylméthane, pour montrer qu'ils se comportent, vis-à-vis des réactifs, à la manière de l'iodure de méthyle, éther bien caractérisé, dont j'ai étudié la vitesse d'hydrolyse.

J'ai conclu à cette époque, qu'aucune réaction chimique ne permet de distinguer un éther d'un sel, que les choses se passent « comme si l'hydrolyse préalable était nécessaire pour que la double décomposition selon les lois de Berthollet fût possible ».

Aujourd'hui on peut élargir la question.

En somme, parmi les composés chimiques qui résultent de l'action d'un acide sur une base ou sur un alcool, on peut distinguer deux termes extrêmes: les composés à hydrolyse lente, tels les sels de

(1) COLSON, C. R., t. 144, p. 637, 18 mars 1907.

(2) WYROUBOFF, Soc. chim., t. 27. 3^e série, p. 673; 1902.

(3) ROSENSTIEHL, Soc. chim., t. 15, 3^e série, p. 954; 1896.

(4) TORTELLI, D. ch. G., t. 26, p. 1702-1704.

chrome de M. Recoura et l'iodure de méthyle; et les composés à hydrolyse rapide : le chlorure de sodium et le chlorure de triphénylméthane.

La double décomposition selon les lois de Berthollet ne peut avoir lieu que s'il y a eu hydrolyse.

Or les composés à hydrolyse rapide sont aussi ceux qui font exception aux lois de van t'Hoff et donnent des résultats considérés comme anormaux aux mesures cryoscopiques et ébullioscopiques. Les choses se passent comme si leur molécule au contact du dissolvant, se dédoublait : telle est du moins la limite vers laquelle tendent les écarts constatés.

Or ce qui précède montre que ce dédoublement est dû à l'hydrolyse ; c'est-à-dire que quand l'eau est le dissolvant, ses éléments chimiques interviennent : c'est ce qui distingue l'hydrolyse de la dissociation et de l'ionisation.

**N° 118. — Sur les méthodes utilisées dans l'étude des alliages ;
par M. L. GUILLET.**

Lorsqu'on se propose d'étudier les alliages que peuvent donner deux métaux, on peut utiliser trois méthodes principales :

- 1° La détermination des courbes de refroidissement ;
- 2° La micrographie ;
- 3° L'étude chimique.

On peut compléter l'étude, par des déterminations de résistance électrique, de dilatation, de densité, etc., etc., et si l'étude présente un intérêt industriel, de propriétés mécaniques, et des traitements physiques, chimiques et mécaniques que peuvent subir ces alliages.

Nous voudrions montrer ici que la base d'une étude quelconque d'alliages doit être constituée par la détermination des courbes de refroidissement et la micrographie et que l'étude chimique, dont certains ont beaucoup abusé, ne doit venir que comme complément aux recherches précédentes.

Courbes de refroidissement. — On s'est contenté pendant longtemps de déterminer simplement le liquidus, c'est-à-dire les points de fusion commençante des différents alliages.

Ces recherches ont conduit, à de nombreux résultats faux ; il faut noter, de plus, le solidus, c'est-à-dire les points de fin de solidification et aussi les points de transformation.

On arrive ainsi à subdiviser le plan en un certain nombre de

régions et la micrographie y aidant, on peut les délimiter d'une façon certaine et affirmer leur constitution.

Un point des plus importants sur lequel je tiens à insister est le suivant : On a cru pendant longtemps qu'à un maximum du liquidus correspond forcément une combinaison, cette erreur s'est propagée jusqu'à maintenant et cependant la loi des phases n'affirme que la présence d'une matière se solidifiant entièrement à la même température. Le solidus seul, permet de préciser la nature du constituant correspondant au maximum.

Comment peut donc se faire cette distinction ? dans le cas d'une combinaison, le solidus se poursuit jusqu'à la verticale, correspondant au maximum ; dans le cas d'une solution solide, il s'arrête avant d'arriver à la verticale qui correspond au maximum.

Comment peut-on le voir ?

Par deux méthodes : Les courbes de refroidissement et la micrographie.

Les courbes de refroidissement déterminent, en effet, les droites horizontales passant par les eutectiques m et m' et leurs longueurs ; en effet, un alliage dans le voisinage de M , mais à gauche de la verticale donnera, lorsqu'on étudie son refroidissement, un point élevé un peu inférieur à M (liquidus), un point exactement de la valeur m (solidus) et cela seulement dans le cas d'une combinaison. Dans le cas de la solution solide, tous les alliages compris entre c et d ne donnent qu'un point d'arrêt, celui du liquidus ; ils devraient en donner deux : celui du liquidus et celui déterminant les droites Mn et Mn' , mais ces derniers ne sont généralement pas visibles.

La micrographie précise encore la question : En effet la combinaison peut être regardée comme une solution solide à proportions constantes.

C'est là, en somme, la seule différence qui existe entre ces deux espèces de constituants. Dans le cas de la solution solide, pour toute une série d'alliages (ceux compris entre c et d) on trouve un seul constituant, quelle que soit la composition ; au contraire, dans le cas de la combinaison, on ne trouve un seul constituant que dans l'alliage correspondant au maximum de la courbe, ici les points c et d sont réunis.

Une hésitation peut avoir lieu : on rencontre des solutions solides dont la composition ne varie qu'entre des limites très étroites, les points c et d ne se confondent pas, mais sont très voisins, il faut alors faire un grand nombre d'alliages dans le voisinage de celui qui correspond au maximum pour pouvoir préciser.

Afin de mieux frapper l'esprit nous donnons deux diagrammes, types d'alliages ne *présentant pas de points de transformation*, l'un se rapporte au cas de la combinaison, l'autre au cas de la solution solide.

Nous avons supposé que, dans les deux cas, à chaque extrémité du diagramme, il se produisait une solution solide. Plus on avance dans la connaissance des alliages, plus ce cas se présente fréquemment.

Cas de la combinaison : de O à a , solution solide γ ; de a à b , solution solide γ + eutectique; de b à cd (réunis) β + eutectique γ - β .

Ici, on peut affirmer que β est une combinaison. De cd (réunis) à e β + eutectique α - β ; de e à f , solution solide α + eutectique α - β ; de f à g , solution solide α .

Cas de la solution solide : les zones sont absolument analogues, si ce n'est entre c et d , solution solide β .

Ici, pas de combinaison.

Dans les deux cas le liquidus est le même, le solidus seul précise la constitution.

D'où la nécessité absolue de déterminer le solidus pour arriver à la connaissance de la constitution des alliages.

Micrographie. — La micrographie permet de préciser le nombre des constituants, leur nature (notamment la présence d'eutectique) et leur importance relative.

Elle constitue donc le complément indispensable de la méthode précédente. Il faut bien noter que la micrographie ne doit pas seulement être faite après refroidissement lent, mais bien aussi après trempe.

Du moins dans deux circonstances :

1° Pour les alliages présentant un point de transformation au-dessous du solidus, afin de préciser quel est le changement de constitution produit.

2° Pour déterminer la forme des lignes limitant certaines régions dans le sens vertical.

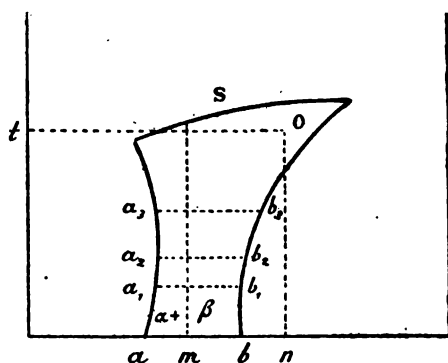
C'est ainsi que l'on considère une région formée de deux solutions solides α + β , on sait qu'après refroidissement lent la région ayant cette constitution occupe une longueur ab de l'axe des x ; et qu'elle s'étend, par exemple, jusqu'au solidus.

Mais comment sera limitée cette région du diagramme, à droite ou à gauche? Sera-ce par deux verticales, sera-ce par deux courbes plus ou moins complexes? Pour le savoir on prendra un alliage de

composition m ; cet alliage à la température ordinaire renferme les constituants α et β dans les proportions $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{mb}{ma}$.

Si l'on trempe l'alliage de composition m à différentes températures on pourra déterminer les points $a_1, 2a, a_3$, etc. : et b_1, b_2, b_3 qui déterminent les courbes cherchées.

D'ailleurs on peut opérer plus simplement en prenant les alliages a et b et en les trempant; s'ils restent invariants, la limite est constituée par deux droites; si l'un des constituants augmente, la limite sera une courbe allant à droite ou à gauche.



Supposons que la courbe partant de b se déplace vers la droite, on aura une vérification en prenant un alliage n formé de β pur; en le trempant à une température t il doit donner après trempe $\alpha + \beta$, point figuratif O).

Méthode chimique. — J'arrive enfin à la méthode chimique et je voudrais démontrer qu'elle ne peut conduire à des résultats affirmatifs que si elle vient à l'appui des recherches précédentes et que l'on ne saurait trop s'élever contre l'abus qui en a été fait.

Nous sommes très bien placé pour faire cette critique; en effet, dans notre thèse de doctorat (que nous reprenons en détails actuellement) nous n'avons utilisé que la méthode chimique avec quelques déterminations micrographiques.

Il est indiscutable, comme nous le montrerons incessamment, que nous avons commis diverses erreurs.

A notre avis, l'analyse chimique ou, plus exactement, l'isolement des constituants par réactifs chimiques ne peut donner des résul-

tats certains que lorsqu'elle est accompagnée de la détermination du diagramme et de la micrographie, lesquelles permettent de savoir si l'on se trouve en présence de composé défini. De plus, l'examen structural permet de suivre l'action du réactif et d'affirmer que le produit isolé est bien celui de l'alliage considéré. Nous nous gardons bien de négliger la méthode chimique, nous prétendons seulement que cette méthode est d'importance secondaire et qu'on ne peut l'utiliser qu'en l'étayant sur les deux autres méthodes : courbes de refroidissement (liquidus, solidus, point de transformation) et microstructure. Au Congrès de chimie de Rome, M. Vigouroux a présenté, en son nom et au nom de M. Arrivant, son préparateur, plusieurs communications affirmant l'existence d'un nombre important de combinaisons ; soit, dans les alliages de molybdène ; soit dans les alliages de manganèse. Nous nous sommes élevé contre les résultats obtenus. Les études qui se poursuivent aux laboratoires des usines de Dion-Bouton ne sont pas encore assez avancées pour que nous puissions affirmer que toutes ces combinaisons n'existent pas.

Mais nous ferons cependant remarquer que nous avons observé la microstructure de nombreux alliages fer-molybdène à très basses teneurs en carbone et que nous n'y avons jamais rencontré les combinaisons annoncées par M. Vigouroux, nous n'avons trouvé que des solutions solides.

Une étude de M. Portevin sur les alliages bismuth-cadmium a montré que ces produits ne sont formés que des métaux initiaux et de leur eutectique ; alors que les études antérieures annonçaient de nombreuses combinaisons.

D'ailleurs, plus on avance dans l'étude des alliages, moins nombreuses sont les combinaisons existant réellement ; plus importantes sont les solutions solides.

Il reste cependant une constitution importante : lorsqu'une solution solide soumise à un réactif chimique abandonne dans toute l'échelle de sa composition, un composé défini, peut-on conclure que ce composé est à l'état de solution ?

Nullement ; la loi des phases ne donne qu'un seul renseignement :

Le constituant en présence duquel on se trouve est une solution solide. Sous l'influence du réactif utilisé dans le traitement de la solution solide, il peut se produire des actions chimiques conduisant à un composé, qui n'a aucun rapport avec la solution primitive.

Un acide, par exemple, agissant sur un composé peut donner

naissance à un autre corps défini, sans qu'il vienne à l'esprit de qui que ce soit de supposer que ce dernier corps est en solution dans le premier.

M. Osmond me donnait, à ce sujet, une explication qui paraît très nette :

On admet dans les théories des ions que le dissolvant, l'eau notamment, peut dissocier une partie du corps dissous. Par évaporation de l'eau les ions dissociés se recombinaient, de même pour une solution solide, le réactif chimique en enlevant l'excès du solvant peut permettre des arrangements qui n'existaient pas auparavant.

D'autre part, dans une discussion qui a eu lieu en juillet 1906 au meeting de l'Iron and Steel Institute de Londres, à propos d'un mémoire de M. Sauveur sur la constitution des alliages fer-carbone. M. Henry Le Chatelier a présenté les observations suivantes :

« M. Sauveur discute la question de savoir à quel état le carbone se trouve dans sa solution solide austénitique, c'est encore une question qu'ignore la loi des phases. Les chimistes se partagent en deux camps, ceux qui s'intéressent surtout aux spéculations théoriques sur la constitution intime de la matière, ceux qui s'intéressent seulement aux lois numériques des phénomènes chimiques. C'est à cette dernière catégorie qu'appartiennent les savants qui ont appliqué à la chimie les lois de l'énergétique et formulé la loi des phases; pour eux une solution solide est un mélange homogène à proportions variables des deux corps et rien de plus, exactement de même qu'une combinaison définie est un mélange homogène à proportion définie de deux corps; ils ne se demandent pas si, dans la cémentite le carbone est à l'état de diamant, de graphite ou de carbone amorphe; ils ne le font pas davantage pour les solutions solides, cela n'a rien à voir avec les lois numériques des phénomènes chimiques. »

Nous ferons enfin remarquer l'erreur que commet M. Vigouroux en se basant sur un dégagement de chaleur pour conclure à l'existence d'une combinaison (Note à l'*Académie des Sciences*, 2 avril 1907). Les solutions solides peuvent aussi bien se former dans les mêmes conditions.

En résumé, il est absolument inexact d'utiliser la méthode chimique seule, on ne peut l'employer qu'avec le contrôle de la micrographie. Sans cela, on va au devant des erreurs les plus graves et si, par hasard, on obtient comme dans le cas des alliages nickel-

étain, un résultat qui paraît précis, celui-ci ne doit être regardé comme véritablement acquis, que lorsqu'il a été contrôlé par l'établissement du diagramme.

**N° 119. — Recherches sur les alliages étain-nickel ;
par M. L. GUILLET.**

Avant-propos.

Les alliages étain-nickel ont déjà fait l'objet de recherches intéressantes.

Dans son traité, *La fonderie en France*, 1882, 3^e vol., p. 65. Guettier, dit en parlant des alliages nickel-étain : « Ces alliages sont possibles et s'ils ne présentent pas d'intérêt à l'état binaire, ils sont susceptibles de prendre du développement dans les composés ternaires ou quaternaires, en faisant intervenir le cuivre et le zinc, soit ensemble, soit séparément ».

On sait donc depuis longtemps, que l'étain et le nickel s'unissent en toutes proportions. M. H. Gautier a déterminé, en 1896, le liquidus des alliages étain-nickel ; il possède un maximum correspondant à 45 0/0 de nickel et fondant vers 1300° et deux minimum, l'un renfermant 0,1 0/0 de nickel et fondant à 231° ; l'autre renfermant environ 70 0/0 Ni et fondant à 1160°.

La courbe a été déterminée d'une façon très approximative et nous verrons plus loin que les résultats que nous avons obtenus sont, en maintes circonstances, nettement différents de ceux de M. Gautier. Le liquidus est beaucoup plus complexe qu'il ne l'avait prévu. Il faut d'ailleurs reconnaître, qu'à l'époque, les théories physico-chimiques n'étaient pas aussi avancées et l'on pensait que la connaissance du liquidus, que l'on appelait alors courbe de fusibilité, suffisait à la connaissance des alliages.

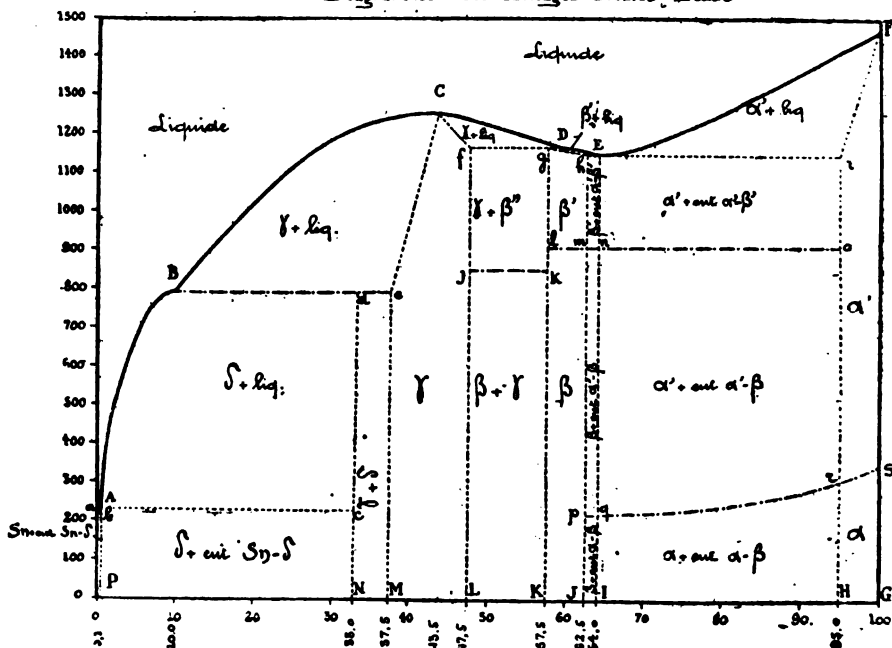
Les alliages étain-nickel montrent, au contraire, l'importance de déterminations extrêmement précises. De la présence d'un maximum au liquidus, M. H. Gautier conclut à l'existence d'une combinaison de formule Ni_3Sn^2 . Nous verrons que cette conclusion est fautive et qu'au maximum correspond, non pas une combinaison, mais bien une solution solide.

Nous avons cherché, il y a deux ans, à vérifier la microstructure d'un certain nombre d'alliages binaires pour lesquels le liquidus avait été déterminé. L'étude rapide faite sur les alliages nickel-étain nous a indiqué l'existence de grands et beaux cristaux,

dont nous avons publié des micrographies dans notre traité : *Etude industrielle des alliages métalliques*. Nous n'avions pu en préciser la nature.

Des recherches plus récentes, qu'un travail de M. Vigouroux a mis à l'ordre du jour, nous ont permis de préciser d'une façon aussi complète que possible, la structure des alliages nickel-étain, qui, nous allons le voir, est extrêmement complexe.

Diagramme des Alliages Nickel-Etain



M. Vigouroux vient de présenter deux notes à l'Académie des sciences, sur les alliages nickel-étain qu'il appelle : « Un genre de bronzes purs dans lesquels le cuivre rouge a été remplacé par le cuivre blanc ou nickel. »

Dans la séance du 18 mars 1907, M. Vigouroux constate que :

« 1° Par action directe du nickel et de l'étain purs, nous formons des alliages dont les teneurs respectives en étain sont : 73,74. 83,65 et 92,61 0/0, le reste étant uniquement constitué par du nickel ;

2° Le premier possède la particularité d'être sonore, comme certains bronzes ordinaires ; ils présentent tous les trois le carac-

rière commun d'être non magnétiques (ce qui porte à admettre que le nickel ne s'y trouve pas à l'état libre) et d'abandonner, sous l'action de l'acide azotique un résidu métallique, d'apparence plus ou moins cristalline.

Dans la séance du 2 avril, M. Vigouroux donne les conclusions suivantes :

1° Certains bronzes de nickel substitué au cuivre, contenant de 73,74 à 91, 72 0/0 d'étain, alternativement traités à chaud par l'acide azotique et la potasse caustique, subissent un abaissement graduel de leur teneur en étain (tout en ne se dépouillant sensiblement que de ce dernier) et finissent par atteindre une limite fixe, la même pour tous, très voisine de 64,74 0/0 et correspondant à la formule NiSn ;

2° La substance non magnétique répondant à cette composition, et qui présente les caractères d'un composé défini, paraît constituer le seul corps le plus chargé en étain, susceptible d'être isolé de tout alliage présentant une teneur centésimale comprise entre 66,76 et 100; en d'autres termes, le composé nickel-étain le plus riche contiendrait ces deux métaux alliés dans les proportions de 1 à 2.

M. Gautier signale la présence du composé Ni_3Sn_2 non isolé. Ce dernier se rencontrerait donc dans des lingots renfermant des proportions d'étain inférieures à celles qui font l'objet de notre étude.

Bref, s'il n'est pas interdit d'estimer que les formules des corps susceptibles d'être rencontrés dans ces alliages ne représentent que des solutions solides des eutectiques ou des mélanges isomorphes (1), il est du moins impossible d'admettre que ces sortes d'états soient le fait de la présence du nickel et de l'étain libres dans ces mêmes alliages.

L'expérience suivante suffirait pour faire rejeter une telle hypothèse : nous avons préparé un mélange de poudres de nickel et d'étain, dans les proportions respectivement voisines de 1 à 2, et nous l'avons chauffé légèrement au fond d'un tube à essais. A peine l'étain entrerait-il en fusion qu'une vive incandescence se manifestait, la totalité de la masse se transformait en un culot complètement fondu et ce dernier abandonnait rapidement de très brillants cristaux dès qu'on l'attaquait par l'acide azotique chaud.

(1) Nous ne comprenons pas la distinction que fait M. Vigouroux entre les solutions solides et les mélanges isomorphes.

Donc, dans ces sortes de bronzes, le nickel et l'étain existent réellement à l'état de combinaison. »

Comme on le voit, M. Vigouroux n'a utilisé que la méthode chimique que nous avons critiquée plus haut.

Détermination des courbes de refroidissement.

L'étude des courbes de refroidissement a été faite au moyen d'un couple Le Chatelier et d'un galvanomètre Siemens et Halske ; la vérification de l'étalonnage du couple a été faite à plusieurs reprises par les points de fusion de l'argent ou de l'or.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Numéros des alliages.	Composition				Points d'arrêts des courbes.
	trouvée à l'analyse.		rapportée à 100*.		
	Ni.	Sn.	Ni.	Sn.	
1.....	4.29	95.39	4.40	95.60	645-232
2.....	6.56	93.21	6.60	93.40	758
3.....	9.65	89.31	9.75	90.25	790-239
4.....	20.14	79.45	20.20	79.80	1021-791-230
5.....	23.71	76.01	23.80	76.20	1120-797
6.....	28.18	70.36	28.60	71.40	1053-783-224
7.....	34.77	64.35	35.05	64.95	1211-798
8.....	38.17	61.05	38.55	61.45	1245
9.....	43.30	56.13	43.55	56.45	1254
10.....	48.91	51.23	48.90	51.10	1234-1154
11.....	51.38	48.30	51.55	48.45	1215-1168
12.....	54.18	45.67	54.25	45.75	1179-1155-825
13.....	54.48	45.03	54.75	45.25	1191-1171-859
14.....	56.92	43.30	56.80	43.20	1168-850
15.....	59.01	40.70	59.20	40.80	1167
16.....	60.87	38.95	61.00	39.00	1150-904
17.....	63.83	36.89	64.00	36.00	1148-899
18.....	66.26	33.10	66.65	33.35	1150-1149-923
19.....	69.63	30.46	69.60	30.40	1167-1149-920
20.....	74.72	25.06	74.85	25.15	1227-1140-911
21.....	80.25	20.12	82.00	20.00	1245-1138
22.....	84.41	15.25	84.70	15.35	1353-1164

Les impuretés des alliages obtenus sont : le cobalt (1,5 du nickel utilisé), le fer (environ 0,3 à 0,4 0/0).

Les points de transformation magnétique ont été déterminés par l'attraction à l'aimant : l'alliage renfermant le couple pour la mesure des températures était placé dans un four à moufle et l'on voyait, tous

les 10 degrés, si l'acier était attiré par un aimant ou ne l'était pas. Cette méthode (qui ne peut être utilisée que si les points de transformation magnétiques sont peu élevés) permet une détermination de 10 ou 20 degrés près.

On remarquera que les alliages contenant entre 64 et 75 0/0 de nickel présentent un point de transformation au-dessous du solidus.

Mais tous les alliages n'ont pas le même point de transformation.

D'autre part, les alliages renfermant entre 10 et 33 0/0 de nickel donnent tous trois points d'arrêt, le dernier, *a priori*, correspond à l'eutectique indiqué par M. Gautier; le premier au liquidus, le second à une transformation se passant dans le liquide. Les alliages contenant de 5 à 7 0/0 de nickel et renfermant de 35 0/0 de nickel, ne présentent que deux points d'arrêt dans la courbe de refroidissement.

Micrographie.

Nous avons étudié la microstructure d'alliages refroidis lentement et d'alliages trempés à des températures supérieures aux points de transformation déterminés précédemment. Ces micrographies ont été publiées dans la *Revue de Métallurgie* (Numéro de juin).

Alliages refroidis lentement. — Les alliages examinés contenant moins de 10 0/0 de nickel sont formés d'un eutectique et de beaux cristaux aciculaires, que décèle fort bien l'examen micrographique.

Les alliages renfermant de 10 à 33 0/0 de nickel ont même constitution : cristaux entourés d'eutectique, mais ici, les cristaux changent de forme, ils ont des contours arrondis. Leur importance augmente avec la teneur en nickel, tandis que l'eutectique diminue.

A 33 0/0 de nickel, l'eutectique disparaît. Entre 33 et 37,5, on voit deux constituants, l'un est assez difficile à mettre en vue, d'autant plus que les alliages sont poreux et fragiles, l'un diminue tandis que l'autre augmente, lorsque le nickel croît.

Entre 37,5 et 47,5 0/0 de nickel, tous les alliages ne présentent qu'un seul constituant. Nous sommes donc en présence d'une solution solide.

De 47,5 à 57,5 0/0 de nickel, on trouve deux constituants sans eutectiques. On remarque que l'un croît, lorsque l'autre décroît, le pourcentage de nickel allant en augmentant. L'un des consti-

tuants, celui qui diminue d'importance lorsque les alliages s'enrichissent en nickel, est caractérisé par des stries parallèles.

A 57,5 0/0 de nickel le constituant disparaît. Entre 57,5 et 62,5 0/0 de nickel, on a une solution solide.

Au delà de 62,5 0/0 de nickel, on retrouve cette solution entourée d'eutectique.

A 64 0/0 de nickel, on obtient un eutectique pur.

Entre 64 et 95 0/0 de nickel, on note un constituant entouré de l'eutectique, celui-ci allant en diminuant quand la teneur en nickel augmente.

Dans certains de ces alliages, on trouve un état labile très net, au centre de l'eutectique on trouve des noyaux blancs qui paraissent constitués par la solution β .

Enfin les alliages renfermant plus de 95 0/0 de nickel ne sont formés que d'une seule solution solide.

Alliages trempés. — Nous avons examiné l'influence d'une trempe à 1000° (température supérieure au point de transformation) par la structure des alliages renfermant entre 47,5 et 95 0/0 de nickel.

Nous avons noté, à chaque fois, une transformation dans le constituant β ; l'essai de transformation n'est pas le même dans les alliages renfermant de 47,5 à 57,5 0/0 de nickel, que dans ceux contenant de 62,5 à 95 0/0 de nickel. Dans les premiers, elle est caractérisée par la formation d'aiguilles très fines, qui rappellent la martensite et le constituant de certains alliages cuivre-aluminium trempés.

Dans les seconds, l'eutectique, après trempe, apparaît beaucoup plus clair qu'avant trempe, l'attaque étant faite dans les mêmes conditions. Le point de transformation correspond bien à une transformation de β .

Diagramme.

D'après les déterminations que nous venons d'exposer, le diagramme des alliages nickel-étain peut être tracé d'une façon précise.

Pour le rendre aussi clair que possible, nous avons adopté les dispositions suivantes :

1° Les points déterminés n'ont pas été reportés, il serait facile de le faire au moyen du tableau donné plus haut ;

2° Le liquidus est tracé en traits pleins et désigné par des lettres majuscules ;

3° La même notation (lettres majuscules) a été adoptée pour les points importants sur l'axe des x ;

4° Le solidus et la séparation verticale des différentes zones a été faite en pointillé ;

5° Les lignes des points de transformation, aussi bien dans le liquidus que dans le solidus, sont tracées avec des points et des traits alternants.

Liquidus. — Le liquidus se compose de :

1° Une petite droite extrêmement courte allant du point de fusion de l'étain au point de fusion du premier eutectique qui correspond à 0,1 0/0 d'étain ;

2° Une branche de courbe AB. — B est un point de transition.

3° Une branche BCD présentant un maximum en C (43,5 0/0 de Ni.)

Ce maximum correspond à une solution solide ;

4° Une branche de courbe très courte qui est sensiblement une droite, d'ailleurs peu inclinée, DE.

E est le second eutectique (64 0/0 de nickel) fondant à 1150° ;

5° Une branche de courbe EF.

Solidus. — Le solidus comprend :

1° Une horizontale *abc* correspondant au premier eutectique et allant de 0 à 33 0/0 de nickel correspondant à 230° ;

2° Une seconde horizontale partant du point de transition B, *Bde* allant de 10 à 37,5 de nickel correspondant à 790° ;

3° Une troisième horizontale *fgD* allant de 47,5 à 57,5 correspondant à 1170° ;

4° Une quatrième horizontale correspondant au second eutectique allant de 62,5 à 95 0/0 de nickel et correspondant à 1150°.

Points de transformation. — 1° Les alliages renfermant entre 47,5 et 57,5 présentent un point de transformation à 850° (droite *jk*) ;

2° Les alliages contenant entre 57,5 et 95 0/0 présentent un point de transformation à 910° (horizontale *lmno*).

3° Les alliages qui renferment de 62,5 à 100 0/0 de nickel, sont magnétiques à froid, ils présentent tous un point de transformation magnétique qui varie suivant la courbe *pqrs*.

Régions. — En somme, le diagramme présente vingt-deux régions dont nous allons définir la constitution :

1° Région A (point de fusion de l'étain) *ab* : liquide + étain ;

2° Région *abPO* (origine) : étain + eutectique étain- δ ;

3° Région *AcNPs* : δ + eutectique : étain- δ ;

4° Région *BdAc* : liquide + δ ;

5° Région *Bce* : liquide + γ ;

6° droite *dcN* : combinaison δ de formule NiSn ;

7° Région de *NM* : γ + δ ;

Ici deux observations sont nécessaires : le constituant δ est bien la combinaison NiSn , car le solidus est une verticale passant par le pourcentage de nickel correspondant à cette combinaison.

Si δ était une solution solide, dans la région de *NM*, on ne trouverait pas deux constituants, comme l'indique la micrographie.

Il se peut que la ligne *eM* ne soit pas une verticale : pour déterminer sa forme exacte, il faudrait tremper à différentes températures un alliage de la région de *NL* et voir la variation de la proportion des deux constituants avec la température. Nous ne l'avons pas fait.

8° Région *MeCfjL* : solution solide γ ;

9° Région *CfD* : liquide + γ ;

10° Région *gDER* : liquide + β' ;

11° Région *fgjK* : γ + β'' ;

12° Région *jKLK* : γ + β ;

13° Région *ghlm* : solution solide β' + solution solide ;

β' et β'' sont des modifications de β , il est à penser que β'' en se formant, entraîne en solution une petite partie de γ , d'où la différence des points de transformation suivant que β donne β' ou β'' ;

14° Région *hEmn* : β' + eutectique $\alpha' - \beta'$;

15° Région *mupq* : β + eutectique $\alpha' - \beta$;

16° Région *pqJI* : β + eutectique $\alpha - \beta$;

17° Région *EFi* : liquide + α ;

18° Région *Eino* : α' + eutectique $\alpha' - \beta'$;

19° Région *noqr* : α' + eutectique $\alpha' - \beta$;

20° Région *qrIH* : α + eutectique $\alpha - \beta$;

21° Région *Firs* : solution solide α' ;

22° Région *rsHG* : solution solide α .

Conclusions.

En résumé : l'étude complète des alliages nickel-étain se résume dans un diagramme extrêmement complexe, qui met en vue l'existence de huit constituants, à savoir.

α = Solution solide 90 à 100 0/0 Ni magnétique ;

α' = Solution solide 90 à 100 0/0 Ni non magnétique ;

β = Solution solide 55 à 62,5 ;

β' = Modification de β ;

β'' = Autre modification de β ;

γ = Solution solide 37,5 à 47,5 ;

δ = Combinaison NiSn ;

Etain.

Ces recherches montrent, une fois de plus, que les recherches primitives faites sur les alliages doivent être entièrement reprises par les méthodes nouvelles.

N° 120. — Action du silicium sur l'aluminium pur ; son action sur l'aluminium impur ; par M. Em. VIGOUROUX.

On peut se demander à quel état se trouve le silicium contenu dans les alliages d'aluminium silicifères et, en particulier, quelle est la nature de ce ciment métallique au sein duquel cristallise le silicium obtenu en faisant agir l'aluminium en excès sur des substances siliciées : silice, fluorures doubles, etc. Est-ce encore de l'aluminium ou bien du siliciure d'aluminium ?

Les chimistes les plus autorisés inclinent dans le sens de la formation du siliciure d'aluminium. Ainsi Wöhler (1) dit que « *le culot se compose d'une combinaison d'aluminium et de silicium qui contient une grande quantité de silicium graphitoïde cristallin* » ; et plus loin : « *on a chauffé la masse dans l'acide fluorhydrique modérément concentré pour éliminer la silice qui paraît s'être formée pendant la décomposition de la combinaison définie de l'aluminium avec le silicium* ». Sainte-Claire Deville (2) déclare que « *l'on trouve aussi (dans le culot) lorsque l'opération n'est pas complète, de petits globules de siliciure d'aluminium dans lesquels il y a de 40 à 50 0/0 de silicium, ce qui correspond à la formule Al^3Si* ». Enfin, Winkler (3) assigne à ce composé la formule Al^3Si^3 .

L'examen de produits résultant de l'attaque de certains culots par l'acide chlorhydrique nous a convaincu, depuis longtemps, que la formation de siliciure d'aluminium paraissait difficile, dans ces conditions, et ces résultats ont été confirmés par l'étude faite en collaboration avec M. Arrivaud (4) des surfaces polies d'alliages

(1) WÖHLER. (*Annales Poggendorf*, t. 97, p. 484 ; 1856).

(2) SAINT-CLAIRE DEVILLE (*C. R.*, t. 42, p. 50 ; 1856).

(3) WINKLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 91, p. 193 ; 1864).

(4) VIGOUROUX et ARRIVAUD. Contribution à l'étude des alliages d'aluminium et de silicium (*Procès-verbaux de la Société des sciences physiques de Bordeaux*, 21 novembre 1901).

formés de silicium et d'aluminium, ce dernier ayant été utilisé dans un état aussi pur que possible.

Tout autres sont les résultats que l'on obtient lorsque le silicium se trouve dans un alliage d'aluminium impur : leur combinaison peut avoir lieu, dans ce cas, et cela à la faveur de l'impureté. Nous avons été amenés à ces faits nouveaux en cherchant à produire des siliciures cristallisés sans l'emploi du silicium libre et du four électrique. Nous chauffons donc, au four Perrot, comme s'il s'agissait de préparer du silicium cristallisé, du fluorure double de silicium et de potassium avec de l'aluminium, dans les proportions connues, avec cette variante que nous incorporions dans le fluorure, une petite quantité de l'oxyde du métal à allier. Après réaction et refroidissement, le fond du creuset contenait le culot d'aluminium silicifère, présentant son aspect normal ; mais, après son attaque par l'acide chlorhydrique qui le désagrégeait, élimination de la majeure partie du silicium libre par lévigation, puis traitements alternés à l'acide chlorhydrique étendu et à la lessive de soude qui achevaient de détruire l'aluminium et le silicium libres, nous tombions finalement sur un résidu qui n'était pas le siliciure cherché, mais bien un corps renfermant du silicium, de l'aluminium et du métal, tous les trois à l'état combiné. Nous avons obtenu de tels composés cristallisés avec les oxydes de chrome, de molybdène, de tungstène, d'uranium, de vanadium et de titane ; d'autres oxydes, ceux de fer, de nickel, de cobalt, par exemple, nous donnaient des alliages franchement métalliques renfermant encore les trois éléments ; il y a guère que le plomb, l'étain, l'antimoine, le bismuth qui, jusqu'ici, ne nous aient pas fourni ces sortes de composés.

Nous avons ensuite cherché différents *modes de préparation* : 1° nous fondons ensemble les trois éléments lorsqu'il y a possibilité, de façon à les amener à constituer un lingot homogène ; nous opérons généralement au four à réverbère, dans un courant d'hydrogène ; 2° nous réduisons des poudres de silicates ou des mélanges de silice ou d'oxydes, par la méthode aluminothermique en expérimentant de façon que le culot fondu renferme toujours un excès d'aluminium ; 3° nous faisons réagir l'aluminium sur le fluorure double de silicium et de potassium, mélangé avec des métaux, des oxydes, des sulfures, les masses réagissantes étant maintenues longtemps en fusion au four Perrot ou mieux au four système Bigot, surtout dans les cas de corps de réduction ou de fusion difficiles tels que les composés de chrome, molybdène, tungstène, vanadium, uranium, titane. Ce sont ces

derniers qui, parfaitement cristallisés, ont d'abord sollicité notre étude.

Leurs *propriétés générales* permettent de les ranger à côté des siliciures; comme ces derniers, ils présentent l'éclat métallique; ils sont généralement lourds, durs, cassants; leurs formes cristallines sont souvent très nettes. La fusion d'un certain nombre d'entre eux a pu être effectuée au four à réverbère, dans un courant d'hydrogène. Les acides étendus en attaquent quelques-uns avec formation de silice; mais la plupart de ceux étudiés jusqu'ici sont réfractaires à l'action de ces liquides, même concentrés. Il n'y a guère que l'acide fluorhydrique qui arrive à les détruire généralement. Enfin, tous ceux qui ont été préparés jusqu'à ce jour résistent à l'action des alcalis en solutions étendues.

Nos *modes généraux* d'analyse sont au nombre de deux: 1° *attaquer par* les carbonates alcalins en fusion ignée (mélangés de nitrate parfois), dans un creuset de platine. Projeter ensuite la masse dans l'acide chlorhydrique étendu et y insolubiliser la silice, etc. Par ce procédé le carbone est détruit; or, les gaz des fours Perrot ou Bigot, où se réalisaient souvent ces sortes de réactions, ont pu, en filtrant à travers les parois des creusets, venir incorporer du carbone aux culots métalliques; 2° *attaquer par le chlore* qui passe dans un tube de Bohême, emprisonnant une nacelle en porcelaine, chargée de la substance à doser, et chauffé sur une grille; dès la température du rouge, ce gaz agit avec incandescence généralement. Pour absorber le chlorure de silicium, on dirige les vapeurs dans des laveurs à alcool à goulot et tubes adducteurs très larges; ce corps n'y forme pas, comme dans l'eau, de silice susceptible de s'accoler ou d'obstruer. Le magma alcoolique des chlorures entraîné par un jet d'alcool, est ensuite versé peu à peu dans une capsule de 1 litre environ à moitié remplie d'eau. Il y est évaporé à siccité pour la transformation complète des corps siliciés en silice que l'on insolubilise.

Résultats généraux. — Comme proportions centésimales d'aluminium combiné, nous avons obtenu, avec certains échantillons, des chiffres voisins de 20 pour le chrome, 15 pour le molybdène, 10 pour le tungstène, 8 pour l'uranium, 15 pour le vanadium et 70 pour le titane; beaucoup de cristaux renfermaient du carbone.

Conclusions et remarques. — 1° Le silicium et l'aluminium, incapables de se combiner à l'état pur pour former des *siliciures d'aluminium*, s'unissent souvent à la faveur d'impuretés pour donner naissance à des *siliciures d'aluminium et d'un métal*, autre-

ment dit *silicoaluminures* ou bien encore *carbosiliciures* ou *carbositicoaluminures* pour ceux que le carbone accompagne; 2° la connaissance des cas de formation de ces composés amène à faire rejeter l'emploi de récipients argileux (souvent utilisés dans les foyers ordinaires) toutes les fois qu'il s'agit de la production d'éléments susceptibles de former de tels alliages et explique pourquoi des métaux tels que le vanadium, l'uranium, le titane, etc. n'y avaient pu être préparés à l'état de pureté.

N° 121. — Sur l'argent ; par M. Em. VIGOUROUX.

Les méthodes préconisées pour la préparation de l'argent sont fort nombreuses et l'on n'a souvent que l'embarras du choix. Elles peuvent se classer en deux groupes : 1° celles utilisant le chlorure d'argent ; 2° celles qui n'en font pas usage. Parmi ces dernières, quelques-unes, mettant en œuvre des matières organiques, présentent l'inconvénient d'en laisser parfois dans le métal ou de ne pas le précipiter en totalité; d'autres, au contraire, déclarées parfaites, ont permis d'obtenir l'argent dans le plus grand état de pureté et de l'utiliser pour des recherches de haute précision, telle la détermination des poids atomiques. C'est dire le temps et le soin qu'exigeaient de telles préparations.

Mais pour un grand nombre d'applications, une pureté aussi rigoureuse peut n'être pas nécessaire et une méthode simple et rapide deviendrait susceptible de rendre bien des services. Celle que je vais exposer offre, je crois, ce double avantage; elle est fondée sur l'utilisation du chlorure d'argent.

La réduction de ce corps s'effectue par voie sèche ou par voie humide. La voie sèche chauffe le chlorure d'argent, au rouge, dans des creusets en terre, soit avec du carbonate de calcium et du charbon (Gay-Lussac), soit avec du carbonate alcalin additionné de nitrate (Stas et Marignac), soit avec de la colophane (Mohr), soit encore avec d'autres ingrédients.

Le métal ainsi préparé se trouvait souillé de charbon dans certains cas; de fer cédé par la chaux dans d'autres et, dans la plupart, de silicium et d'aluminium abandonnés par les parois des creusets. Enfin on objectait et la nécessité de foyers producteurs de températures relativement élevées (chose parfaitement inutile) et l'état fondu dans lequel se présentait le métal, forme moins favorable pour bon nombre d'utilisations. Aussi préfère-t-on souvent la voie humide.

La voie humide met le chlorure d'argent simplement en contact,

en milieu acide ordinairement, soit avec le fer, soit avec le zinc. Mais le fer est souvent délaissé pour insuffisance de pureté et le second lui est généralement préféré. Or, le zinc commercial renferme des impuretés qui apparaissent, dans les appareils à hydrogène, par exemple, sous forme de dépôt et ce dernier vient souiller l'argent précipité. Le zinc chimiquement pur est denrée rare ; le préparer soi-même devient d'une complication inutile et l'on dépenserait plus de temps pour produire cet agent de simple transformation qu'il n'en faudrait pour obtenir l'argent pur par le procédé ci-dessous exposé.

L'aluminium, auquel on a certainement pensé, jouit de propriétés réductrices énergiques ; l'industrie le fabrique dans un très grand état de pureté ; son prix est relativement faible. Des considérations de ce genre amènent à l'étude préliminaire suivante :

A: Action de l'aluminium sur le chlorure d'argent. — Différents milieux liquide ont été essayés, le chlorure d'argent et l'aluminium étant mis en contact dans ces sortes de milieux.

I. Milieu acide. — L'appareil se compose d'un ballon d'un à deux litres, muni d'un bouchon traversé par un tube de dégagement et par un tube de sûreté droit et de fort calibre pénétrant jusqu'au fond. L'opération consiste à introduire dans le récipient une douzaine de morceaux d'aluminium de la grosseur moyenne d'une noix, à verser un demi-litre environ d'une solution chlorhydrique à 10 0/0 qui provoque un dégagement gazeux assez abondant, puis à projeter une cinquantaine de grammes de chlorure d'argent par le tube de sûreté. Dès ce moment, la réaction apparaît plus énergique, le gaz se dégage en plus grande abondance et la température du ballon s'élève au point que la main peut difficilement rester appliquée sur ses parois. Au bout de quelques heures, la masse retourne à la température ordinaire et, 24 heures après, la proportion de gaz dégagé est devenue bien plus faible. Si elle est augmentée par l'ébullition, elle ne l'est pas sensiblement par addition d'acide chlorhydrique à 10 0/0. On met fin à l'expérience.

Comme résultat, on obtient un dépôt gris sale, dans lequel se trouve le même nombre de fragments d'aluminium qu'une pince en bois permet d'enlever facilement. Après lavage à mort, par lévigation, à l'aide d'eau distillée, ce dépôt se présente exempt d'aluminium, avec les caractères de l'argent. La liqueur chlorhydrique, dépourvue de ce métal, renferme beaucoup d'aluminium.

La théorie de la réaction peut être calquée sur celle indiquée

pour le zinc : l'hydrogène naissant, provenant de l'action de l'acide sur l'aluminium, réduit le chlorure d'argent avec formation d'acide chlorhydrique et d'argent métallique.

Le choix d'un tel milieu peut provoquer l'objection que les contacts sont mauvais, la réaction ayant lieu entre deux corps solides et le résultat de cette même réaction étant également solide ; l'opération languit et le métal libéré peut rester souillé de chlorure d'argent.

II. *Milieu alcalin.* — L'appareil est le même ; le ballon, encore chargé d'une douzaine de fragments d'aluminium, reçoit d'abord un demi-litre environ d'ammoniaque doublée d'eau, qui ne provoque qu'un faible dégagement gazeux, puis une solution ammoniacale filtrée de 50 gr. de chlorure d'argent. De suite, le gaz dégagé apparaît plus abondant et un échauffement, bien que faible du liquide, se manifeste. Au bout d'un jour, il devient moindre et il ne se trouve pas sensiblement augmenté par l'addition d'ammoniaque ou par une ébullition subséquente. Le résultat est encore un dépôt gris sale d'où l'on écarte l'aluminium comme dans le cas précédent, et qu'on lave à mort par lévigation. La liqueur ammoniacale ne renferme ni argent, ni aluminium ; mais en aiguissant ensuite par l'acide chlorhydrique à 10 O/0, on dissout l'aluminium sans entraîner de traces d'argent. Après lavage ultérieur à grande eau, on se trouve encore en présence d'un résidu brillant, présentant les caractères de l'argent.

La théorie de la réaction, mise en harmonie avec la précédente, n'est que très simple : l'hydrogène naissant, résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'aluminium, réduit le chlorure d'argent et forme de l'acide chlorhydrique et de l'argent. Remarquons que, dans ce cas, le chlorure d'argent, étant en solution, se trouve plus facilement en contact avec son agent réducteur ; mais, en revanche, il faut un double lavage pour purifier le métal libéré.

III. *Milieu neutre aqueux.* — a) *Eau froide* : Dans un flacon jaune également muni d'un tube de dégagement et d'un tube de sûreté large, ont été introduits de l'aluminium en fragments, du chlorure d'argent et de l'eau. En moins d'une heure, on a recueilli une grande éprouvette de gaz brûlant comme l'hydrogène et le dégagement continue ainsi pendant plusieurs semaines, avec formation lente de boues brunes et diminution très notable du volume des fragments d'aluminium.

b) *Eau bouillante* : Le dégagement gazeux est bien plus abondant, pendant le temps que l'ébullition est maintenue dans un

ballon monté comme les précédents ; elle se continue tous les jours à froid et l'on obtient également des boues qui sont de couleur gris clair.

On peut dire : l'eau est dédoublée sous l'action combinée de l'aluminium et du chlorure d'argent. Son oxygène vient former de l'alumine ; son hydrogène réduit le chlorure pour engendrer de l'acide chlorhydrique, susceptible d'attaquer l'aluminium, et de l'argent qui se dépose. Mais l'intervention initiale du chlorure d'argent (dans ce milieu neutre), non plus que celle de l'acide chlorhydrique ou de l'ammoniaque dans les deux cas précédents, n'est pas nécessaire : l'eau pure est décomposée sous la seule action de l'échantillon d'aluminium en fragments qui est utilisé pour ces expériences ; chaque morceau se recouvre de petites bulles gazeuses dès la température ordinaire et, dès l'ébullition, le gaz dégagé a pu être recueilli en quantité suffisante pour qu'il soit constaté qu'il brûle comme de l'hydrogène. Le ralentissement gazeux, qui ne tarde pas à se produire, peut être attribué à la formation de l'alumine qui entrave les contacts.

IV. *Milieux neutres organiques.* — Le benzène, l'éther et le chloroforme ont été essayés. Ces corps sont respectivement versés dans des flacons renfermant du chlorure d'argent au préalable et additionnés ensuite d'aluminium en fragments. La réduction du chlorure d'argent s'effectue, bien qu'assez lentement, mais elle se trouve considérablement activée par l'addition du même métal en poudre : le dégagement gazeux s'accélère, le liquide s'échauffe et l'on obtient un dépôt rapide qui, nettoyé de ses fragments d'aluminium, lavé à l'acide chlorhydrique d'abord, à l'eau distillée ensuite, puis séché à l'étuve, se présente sous la forme d'argent brillant.

Bref, nombreux sont les milieux favorables à la formation de l'argent par son chlorure et l'aluminium : acides, alcalins, aqueux, organiques, et nous avons pu utiliser l'un d'entre eux pour la préparation de ce métal.

B. *Mode de préparation de l'argent.* — Nos deux matières premières sont : 1° l'argent impur des bijoutiers, connu sous le nom de mitraille, ou mieux les pièces démonétisées ; 2° l'aluminium pur commercial ; celui que nous avons utilisé ne renfermait guère plus de 0,25 0/0 d'impuretés qui étaient surtout du fer (0,15 0/0 déterminé à l'aide du permanganate) et des traces de silicium. Deux opérations successives :

1° *Transformation de l'argent en chlorure.* — 100 gr. d'argent

démonétisé sont attaqués à mort, dans une capsule au bain-marie, par de l'acide azotique pur ajouté petit à petit. Lorsque l'action est terminée, 200 cc. au maximum ont été consommés. Le produit contenu dans la capsule, qui a pu cristalliser à froid, est additionné d'un volume égal d'eau, c'est-à-dire de 200 cc., et lorsque rien ne se dissout plus, on filtre et l'on obtient une liqueur bleue limpide.

Cette liqueur est versée peu à peu dans une grande capsule renfermant 100 cc. d'acide chlorhydrique pur doublé d'eau, que l'on agite constamment. Porter à l'ébullition, 10 minutes, ce qui tasse le chlorure et effectue un premier épuisement par cette sorte d'eau régale dont est constituée la liqueur (de l'or, du platine et d'autres métaux ayant pu se dissoudre dans l'acide azotique, d'après certains auteurs); laver à l'eau bouillante, décant. Effectuer un second, puis un troisième épuisement dans les mêmes conditions; enfin, laver à grande eau à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide soit neutre; décant et couvrir la capsule, si l'on veut éviter l'altération du chlorure d'argent (nous avons constaté que tant que la couche liquide qui recouvre ce sel est colorée par le sel de cuivre en solution, le chlorure n'est pas noirci par la lumière). Finalement, on a du chlorure d'argent en pâte.

2° Réduction du chlorure d'argent. — Introduire cette pâte à l'intérieur d'un récipient dans lequel sont ajoutés de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 et des fragments d'aluminium et agiter souvent. On peut laisser la réduction se poursuivre à froid ou mieux l'activer en chauffant. Au bout de peu de temps, elle est réalisée. Retirer et compter ses fragments d'aluminium, puis laver à grande eau par lévigation. Le résidu est constitué par de l'argent blanc brillant. Le métal ainsi obtenu, après dessiccation à l'étuve, titrait environ 99,5 0/0; après sa calcination au moufle, son titre dépassait 99,6 0/0, et après sa calcination dans l'hydrogène, qui lui enlevait un peu de chlore, il montait à 99,8 0/0.

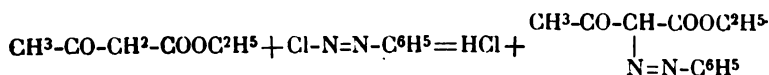
En résumé, ce procédé n'exige ni foyers, ni creusets, ni récipients de platine, ni préparation préalable de l'agent transformateur, comme dans le cas du zinc. L'argent est précipité intégralement, il n'est pas fondu, mais pulvérulent et pur, c'est-à-dire dans un état favorable à de nombreuses utilisations (azotate d'argent, alliages industriels etc.).

La méthode est simple, rapide, et c'est la recherche d'un procédé offrant ces avantages qui a conduit l'auteur à l'étude de la préparation qui est soumise à l'appréciation des membres de la « Société ».

N° 122. — Sur la constitution des azoïques dérivés du benzoylacétate d'éthyle; par M. A. WAHL.

Dans un mémoire précédent (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 729), j'ai démontré que les hydrazones du benzoylglyoxylate d'éthyle sont identiques avec les azoïques mixtes dérivés du benzoylacétate d'éthyle. Ce fait m'a permis d'établir la constitution des monophénylhydrazones de l'éther benzoylglyoxylique; il me semble de plus, apporter une nouvelle contribution à la question tant controversée de la constitution des azoïques mixtes.

C'est V. Meyer (*D. ch. G.*, t. 10, p. 2075) qui, le premier, a constaté que le diazobenzène est susceptible de se combiner à l'éther acétylacétique dissous dans les alcalis; il attribua au composé ainsi formé la constitution d'un véritable azoïque :



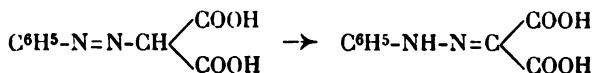
Quelques années plus tard, quand Japp et Klingemann (*D. ch. G.*, t. 20, p. 3284 et 3398, et *Lieb. Ann.* t. 247, p. 190), eurent montré que le produit de l'action du chlorure de diazobenzène sur le méthylacétylacétate d'éthyle est identique avec la phénylhydrazone du pyruvate d'éthyle, V. Meyer modifia sa manière de formuler. Il considéra dorénavant les azoïques mixtes comme des hydrazones. Depuis cette époque, on a préparé un nombre considérable de ces dérivés en faisant agir les diazoïques sur les composés à fonction méthylénique les plus variés. C'est ainsi que M. Haller (*C. R.*, t. 56, p. 117) et ses élèves (Brancovici, Favrel) étudièrent les azoïques se rattachant aux éthers cyanacétiques, Claisen et Bøyer (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1697) ceux de l'acétylactone, R. Meyer (*ibid.*, t. 24, p. 1241) ceux des éthers maloniques, etc.

Quant à la question de la constitution de ces dérivés, certains auteurs se sont efforcés à trouver des arguments militant en faveur de la première conception azoïque de V. Meyer, d'autres, au contraire, ont cherché à démontrer expérimentalement l'exactitude de la formule hydrazonique. Il serait trop long de citer ici la liste des nombreux travaux qui ont été publiés sur ce sujet.

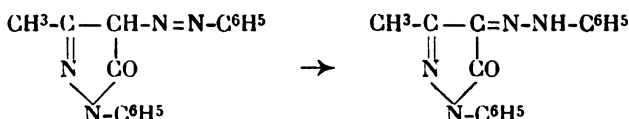
Je ne citerai que trois cas où la constitution hydrazonique d'azoïques mixtes semble avoir été nettement établie.

C'est d'abord celui de l'acide benzèneazomalonique que R. Meyer

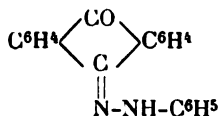
a démontré être identique à la phénylhydrazone de l'acide méso-xalique (*D. ch. G.*, t. 24, p. 1241).



C'est ensuite celui de la 4-benzène-azo-1-phényl-3-méthyl pyrazolone-5 qui est identique avec la phénylhydrazone de la 1-phényl-3-méthyl-4-cétopyrazol-one-5 (Sachs et Barschall, *D. ch. G.*, t. 35, p. 1437).



Plus récemment, MM. Kauffler et Suchanneck (*D. ch. G.*, t. 40, p. 518) ont trouvé que le produit de la réaction du chlorure de diazobenzène sur l'antranol est une véritable hydrazone de l'antraquinone :

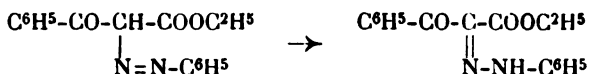


En effet, les acides le dédoublent en anthraquinone et phénylhydrazine; de plus, ce composé est identique avec la phénylhydrazone que ces auteurs ont réussi à préparer directement à partir de la dibromoanthraquinone.

Enfin, je rappellerai que l'étude des phénylhydrazones de l'acétyl-glyoxylate d'éthyle nous a fourni à M. Bouveault et à moi (*C. R.*, t. 139, p. 134) un nouvel argument en faveur de la formule hydrazonique du benzène-azo-acétylacétate d'éthyle (voir aussi Wahl, *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 495).

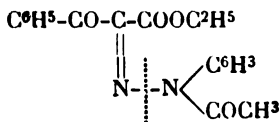
Le benzène-azobenzoylacétate d'éthyle a été, jusqu'ici, considéré comme un azoïque. J'ai démontré précédemment qu'il est identique à la monophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle; il s'en suit qu'il a dû se produire une transposition moléculaire dans l'une de ces deux réactions, soit de l'azoïque en hydrazone ou vice versa. La fonction cétonique de l'éther benzoylglyoxylique a été mise en évidence dans les mémoires précédents par ses réactions avec la semi-carbazide, l'hydroxylamine, l'orthophénylènediamine, il n'est donc pas douteux que, dans l'action de la phénylhydrazine

ou de son dérivé nitré, il se soit formé de véritables hydrazones. On doit donc admettre que la transposition moléculaire a pris place dans l'action du diazobenzène; l'azoïque s'isomérisant en hydrazone :



J'ai cherché à trouver de ce fait une démonstration plus complète. J'avais songé d'abord qu'en méthylant l'azoïque ou l'hydrazone, le produit ainsi obtenu pourrait être identifié avec la méthylphénylhydrazone résultant de l'action de la méthylphénylhydrazine sur le benzoylglyoxylate d'éthyle. Cette dernière réaction ne m'a fourni qu'une huile colorée incristallisable dont je n'ai pas réussi à obtenir de dérivé cristallisé; quand on essaie de la saponifier par les alcalis pour la transformer en l'acide correspondant, elle subit une décomposition presque totale. Il en résulte que ce procédé ne devait pas permettre de résoudre la question et il fut abandonné.

Dans l'un des mémoires précédents, j'ai indiqué que la mono-phénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle, traitée par l'anhydride acétique et une faible quantité d'acide sulfurique concentré fournit un dérivé acétylé identique à celui obtenu par MM. Bülow et Hailer (*D. ch. G.*, t. 35, p. 915). à partir du benzène-azobenzoylacétate d'éthyle dans les mêmes conditions. Les auteurs attribuent à ce composé la constitution d'une acétylhydrazone :



car la réduction par le zinc et l'acide sulfurique étendu leur a fourni de l'acétanilide.

J'ai répété cette expérience et puis la confirmer entièrement. On obtient effectivement, sans difficulté, de l'acétanilide fondant à 114-115°, que j'ai identifiée avec un échantillon de ce corps pur. La formation d'acétanilide confirme la formule de constitution hydrazonique; au contraire, elle ne pourrait s'expliquer que difficilement en ne l'admettant pas. Il est à remarquer que MM. Bülow et Hailer restent cependant partisans de la formule azoïque, ce qui les oblige à admettre que pendant l'acétylation, l'azoïque s'est transposé en hydrazone. Il me semble, maintenant que l'iden-

tité des azoïques avec les hydrazones du benzoylglyoxylate est démontrée, que cette conception n'est plus nécessaire.

(Institut chimique de la Faculté des sciences de Lille.)

N° 123. — Sur un procédé de préparation et de purification des dérivés oxyanthraquinoniques et oxynaphtoquinoniques en général, du juglon et de l'émodyne en particulier; par M. R. COMBES.

La classe des purgatifs d'origine végétale que Kobert désignait sous le nom de « purgatifs spécifiques à action inflammatoire nulle » comprenait l'aloès, les écorces de bourdaine et de cascara, les fruits de nerprun, les racines de rhubarbe de Chine et d'Europe, et enfin les feuilles et les fruits de séné. On sait, depuis les recherches de Tschirch (1) et de ses élèves, que toutes ces drogues renferment de l'émodyne, trioxyméthylantraquinone, jouissant à petites doses de propriétés purgatives; d'après Vieth, ce corps serait purgatif à la dose de 0^{gr},20 (2), et selon Tschirch 0^{gr},10 détermineraient un effet certain; l'effet purgatif ne s'accompagne pas de douleurs, il paraît dû à la simple exagération du péristaltisme intestinal.

A côté de l'émodyne ou plutôt des émodines, car Tschirch et ses élèves (3), d'une part et M. Léger (4), d'autre part, ont montré que les émodines isolées des différentes drogues qui en renferment ne sont pas des corps identiques mais des isomères: ces

(1) TSCHIRCH. Les oxyméthylantraquinones et leur importance pour quelques purgatifs organiques (*B. d. d. P. g.*, 1898, p. 174, *Arch. d. Pharm.*, 1898-1899). — Résumé des travaux chimiques '*Virchow'schen Jahresb. über der Ojes. Kedec.*, 1898; *Verhandlung der Münch. Naturforsch.*, 1899; le groupe des purgatifs à Emodine (communication au Congrès de pharmacie de Paris, 1900).

TSCHIRCH et HIEPE. Contribution à la connaissance du séné (*Arch. d. Pharm.*, t. 238, p. 427).

TSCHIRCH et HENBERGER. Recherches sur la rhubarbe de Chine (*Arch. d. Pharm.*, t. 240, p. 596).

TSCHIRCH et POLAGCO. Sur les fruits du nerprun (*Arch. d. Pharm.*, t. 238, p. 459).

(2) VIETH. Sur un purgatif synthétique actif (*Münchener medicinische Wochens.*, 1901, p. 1381).

(3) O. A. OESTERLÉ (*Bulletin des sciences pharmacologiques*, 1899; p. 461).

AWRENG. Contribution à la connaissance des principes actifs de l'écorce de Bourdaine, de la rhubarbe et du séné (*Schw. Wochr. Pharm. u. Chemie*, t. 36).

(4) LÉGER. Aloès et aloïnes (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 6^e série, t. 15, p. 519; Sur la constitution des aloïnes (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 6^e série, t. 17, p. 52).

végétaux contiennent encore des composés glucosidiques qui jouent aussi un rôle dans l'effet purgatif obtenu.

Ces diverses drogues constitueraient d'excellents purgatifs si, à côté de leur action exonérante, n'intervenaient des accidents secondaires variables avec chacune d'elles et que l'on ne peut encore attribuer à aucun composé déterminé. C'est ainsi que l'ingestion d'aloès, surtout à haute dose, détermine du ténésme, de la congestion rénale et de la congestion hémorroïdale. La bourdaine provoque des vomissements grâce à la présence d'un composé accessoire qui serait, d'après Awreng, un ferment. Les sénéés produisent des accidents analogues, tranchées, coliques, nausées, et le principe qui intervient ici reste encore inconnu; d'après Tschirch, il paraîtrait de nature résineuse.

Le professeur Tschirch a déterminé, à l'aide d'une méthode instituée par lui, la teneur en dérivés oxyanthraquinoniques des diverses drogues purgatives, et il a montré qu'il n'existe, le plus souvent, que des relations très éloignées entre leur pouvoir exonérateur et leur teneur en oxyméthylantraquinones. Cet auteur pense qu'il faut attribuer une part de cette différence d'action à la nature de la combinaison glucosidique dans laquelle se trouve engagée la quinone, cette combinaison mettant d'une façon continue de petites quantités d'oxyméthylantraquinones en liberté; cette manière de voir a été confirmée par A. Brissemoret (1) qui a démontré le rôle exacerbant de la fonction éther et mis en évidence la différence entre les propriétés physiologiques d'un glucoside et celles de ses éthers.

Mais les divers composés, qui accompagnent les oxyméthylantraquinones et leurs combinaisons dans les drogues végétales, interviennent aussi pour une large part dans l'activité physiologique de ces dernières; l'action médicamenteuse d'une drogue est, en effet, la résultante de l'action physiologique de ses éléments; c'est ainsi que les tanoïdes de la rhubarbe qui possèdent une action tonique diminuent considérablement l'action exonérante qui lui est conférée par les anthraglucosides qu'elle renferme.

Les accidents secondaires qui accompagnent l'effet purgatif des drogues à oxyméthylantraquinones et les résultats inconstants obtenus avec ces dernières constituent de graves inconvénients qui tendent à les faire délaisser de plus en plus. L'émodyne et ses combinaisons, qui constituent des composés parfaitement déter-

(1) A. BRISSEMORET. Contribution à l'étude des propriétés pharmacodynamiques de la fonction éther (*C. S. B.*, Déc. 1902).

minés et dont l'action physiologique est constante, tendront à les remplacer dans la thérapeutique ; c'est ainsi que l'émodyne qui ne présentait d'intérêt, il y a quelques années encore, qu'au point de vue purement scientifique, commence à entrer dans le domaine industriel et prendra beaucoup plus d'importance encore quand on connaîtra mieux ses dérivés et leur action physiologique.

Il résulte des travaux de A. Brissemoret (1) que les diverses oxyméthylantraquinones ne peuvent plus être regardées comme les représentants d'un groupe unique, celui des purgatifs anthracéniques, ce ne sont que des éléments individuels de la famille des corps à fonction cétone quinonique ; en d'autres termes, les oxyméthylantraquinones ne sont pas les seuls dérivés quinoniques qui jouissent de propriétés exonérantes, il existe également des paraquinones appartenant aux séries benzénique et naphthalénique qui présentent les mêmes propriétés physiologiques.

Ces oxybenzoquinones et ces oxynaphtoquinones, qui jouissent des mêmes propriétés que les oxyméthylantraquinones, sont susceptibles des mêmes applications en thérapeutique. Le perezon, l'acide embélianique, le juglon ne sont connus que depuis peu de temps au point de vue chimique, et ce n'est qu'en 1903 que Brissemoret (2) a mis en évidence leurs propriétés physiologiques ; il a ainsi expliqué les effets exonérants des plantes fraîches qui les renferment.

Il résulte de toutes ces considérations que certains composés anthraquinoniques, naphtoquinoniques et benzoquinoniques présentent dès maintenant, grâce à leurs propriétés physiologiques, un certain intérêt aux points de vue thérapeutique et industriel, et que leur importance grandira rapidement à mesure que l'on connaîtra mieux leurs dérivés et les propriétés physiologiques de ces derniers.

Le présent travail a pour but d'établir un procédé général de préparation et de purification de ces composés permettant de les obtenir avantageusement, et surtout dans un parfait état de pureté et de conservation.

J'ai effectué plus particulièrement mes recherches sur le juglon, comme type d'oxynaphtoquinone et sur l'émodyne comme type d'oxyantraquinone, mais les procédés de préparation et de puri-

(1) A. BRISSEMORET. Contribution à l'étude des purgatifs organiques (*Thèse Doc. Méd.*, 1903).

(2) A. BRISSEMORET. Contribution à l'étude des purgatifs organiques, 1903, p. 33-36.

fication que je propose peuvent également servir à obtenir tous les corps voisins des mêmes groupes. Je me réserve d'apporter à ces procédés quelques modifications permettant de les appliquer à la préparation des oxybenzoquinones qui ont d'ailleurs actuellement un intérêt bien moindre au point de vue industriel.

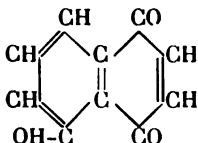
Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements les plus sincères et l'assurance de mon plus profond dévouement à mon maître, le Docteur A. Brissemoret, pour les bienveillants et précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant toute la durée de mes recherches.

Juglon.

En 1856, A. Vogel et Reischauer (1) isolaient du péricarpe du *Juglans regia* un composé cristallisé et de couleur jaune, auquel ils donnaient le nom de Nucine.

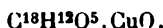
En 1858 (2), ces mêmes auteurs déterminèrent la composition du corps qu'ils avaient précédemment découvert et lui attribuèrent la formule $C^{18}H^{12}O^{10}$.

La nucine, plus généralement connue maintenant sous le nom de Juglon est l'oxynaphtoquinone 1.4.8.



Propriétés. — Elle cristallise en aiguilles prismatiques brillantes, cassantes, de couleur jaune rouge, solubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'acide acétique chaud, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, moins solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau. Elle fond vers 154°.

Le juglon se dissout avec une coloration rouge violette dans les alcalis et les sels à réaction alcaline; la solution ammoniacale donne, avec l'acide chlorhydrique, un précipité rouge brun. Il donne avec les sels de cuivre, en solution alcoolique, une combinaison cristallisée de couleur bronzée à laquelle Reischauer (3) avait attribué la formule :



(1) A. VOGEL et REISCHAUER. Ueber einen organischen Körper in der Fruchtschalen der *Juglans regia* (*Buchner. Neues. Repert. für Pharm.*, t. 5, p. 106; 1856).

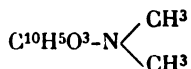
(2) A. VOGEL et REISCHAUER. (*Buchner, N. R. f. Ph.*, t. 7, p. 1; 1858).

(3) REISCHAUER. Das Juglon Nucin (*D. ch. G.*, t. 10, p. 1542, 1877).

Le sous-acétate de plomb le précipite de ses solutions.

Il réduit assez facilement la liqueur de Fœhling.

Par agitation à l'air d'une solution de juglon dans un soluté aqueux de diméthylamine, on obtient un dérivé diméthylaminé de formule :



Enfin, il résulte des recherches que j'ai entreprises en collaboration avec le Docteur Brissemont (1) que le juglon forme avec l'acétate de nickel en solution aqueuse, une combinaison de couleur violette caractéristique des oxynaphtoquinones en général, dédoublable par agitation avec le chloroforme en juglon qui se dissout dans ce véhicule, et en acétate de nickel qui se régénère. Cette réaction, jointe à la coloration que prennent les oxyquinones en présence des vapeurs d'ammoniaque et à la stabilité plus ou moins grande des composés formés, nous ont amené à établir un procédé permettant d'identifier les oxyquinones en général et de faire, dans une certaine limite, la diagnose de la série à laquelle elles appartiennent.

Préparation. — I. Méthode A. Vogel et Reischauer. Le premier procédé de préparation du juglon fut indiqué par les auteurs qui avaient isolé cette quinone. Il était basé sur la propriété qu'elle possède de se combiner aux sels de cuivre pour donner un composé de couleur violette duquel on peut ensuite l'isoler par acidification et agitation à l'éther.

Les auteurs épuisaient, par l'éther, le suc de brou de noix récemment préparé; l'extrait éthéré était agité avec une solution parfaitement neutre d'azotate de cuivre jusqu'à ce que le liquide ait pris une couleur rouge sang. La liqueur éthérée était décantée et, après avoir filtré la solution cuprique on y ajoutait peu à peu de l'acide azotique qui faisait passer la coloration au bleu verdâtre. Le juglon était ainsi mis en liberté, et il suffisait d'agiter le mélange avec de l'éther et d'évaporer ensuite ce dernier pour obtenir du juglon très pur.

II. Les auteurs mentionnaient aussi la possibilité de préparer leur quinone en sublimant l'extrait éthéré du fruit.

III. Méthode A. Bernthsen et A Semper (2). Le troisième procédé

(1) A. BRISSEMONT et R. COMBES. Sur une réaction des oxyquinones (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 16 janvier 1907).

(2) A. BERNTHSEN et A. SEMPER. Ueber das Juglon. (*D. ch. G.*, p. 1945-1947-1884 et p. 203-213; 1885).

qui est celui que l'on emploie actuellement pour préparer le juglon, fut indiqué, en 1885, par Bernthsen et A. Semper.

Des brous de noix mûrs en septembre, grossièrement divisés, sont mis à macérer pendant quelques jours dans de l'éther, en proportions de 4 kgr. de brou pour 3 kgr. d'éther. La solution obtenue, d'un brun verdâtre, est oxydée ensuite au moyen du mélange chromique suivant :

Bichromate de potassium.....	10 gr.
Acide sulfurique monohydraté.....	13 gr.
Eau distillée	500 gr.

Après l'oxydation, la solution éthérée devient jaune rougeâtre, l'hydrojuglon s'étant transformé en juglon. On distille l'éther, on reprend le résidu par de petites quantités d'éther bouillant, on filtre à chaud et on évapore. Le résidu est repris par le chloroforme, la solution chloroformique est additionnée d'un égal volume d'éther de pétrole qui élimine une matière mucilagineuse, cette dernière paraissant influencer sur la cristallisation. Après filtration, la liqueur est évaporée dans le vide et fournit du juglon.

Le procédé de A. Vogel et Reischauer avait l'avantage de donner un produit très pur mais le rendement était insuffisant. Le juglon est un corps extrêmement altérable, il se réduit avec une grande facilité et se transforme en hydrojuglon; aussi se décompose-t-il très rapidement lorsqu'il est en contact avec l'eau ou l'alcool; dans le fruit cueilli depuis quelques jours, la décomposition est déjà très appréciable; lorsque l'on exprime ces fruits, le juglon qui reste indécomposé, se trouvant non seulement au contact de l'eau, mais encore au sein de matières organiques abondantes qui constituent un milieu réducteur énergique est transformé presque complètement en hydrojuglon après quelques minutes de repos et même seulement pendant l'expression. L'épuisement du suc au moyen de l'éther fournit alors une liqueur très riche en hydrojuglon mais ne renfermant que des traces de juglon, qui seul peut donner, par agitation avec l'azotate de cuivre, la combinaison de couleur violette de laquelle on retire ensuite la quinone par agitation à l'éther.

On n'obtient donc, par ce procédé, qu'un rendement très faible, le juglon obtenu n'étant constitué que par les traces ayant échappé à la réduction pendant la préparation du suc.

Le procédé de Bernthsen et Semper fournit un rendement bien supérieur. En oxydant l'extrait éthéré des péricarpes, on obtient la totalité du juglon contenu dans ces organes, soit à l'état de

juglon, soit à l'état d'hydrojuglon, mais le produit ainsi préparé est très impur; celui que l'on obtient par ce procédé dans le commerce est jaune verdâtre et celui que l'on peut préparer dans un plus grand état de pureté, en opérant de nombreuses cristallisations dans les divers dissolvants, est bien jaune rougeâtre au moment de sa préparation, mais il ne tarde pas à se décomposer et, après quelques jours de préparation, il est transformé, en partie, en hydrojuglon et a pris la couleur verdâtre qui caractérise ce dernier.

Cet état d'impureté et cette facilité de décomposition paraissent dus à deux causes :

1° Aux traces de composés chromiques qui sont retenues *énergiquement* par les cristaux de juglon et qui s'oxydent à nouveau aux dépens de cette quinone laquelle, passe ainsi très rapidement à l'état d'hydrojuglon ;

2° Aux impuretés solubles dans les divers dissolvants employés et qui ont été entraînées pendant la cristallisation du juglon, le procédé de Bernthsen et Semper n'étant basé sur aucune réaction chimique permettant d'isoler le juglon seul à l'état de combinaison et à le précipiter ensuite de cette dernière.

Il résulte des premières recherches que nous avons entreprises, le docteur Brissemoret et moi, sur le juglon (1) que, contrairement à l'opinion de Mylius (2), de Bernthsen et de Semper (3), le juglon existe préformé dans tous les organes verts du noyer (feuilles, tiges et brou).

On peut donc l'extraire soit des organes verts frais qui le contiennent à l'état de juglon préformé, soit des mêmes organes secs ou cueillis depuis un certain temps qui le renferment à l'état d'hydrojuglon; d'où deux procédés de préparation.

Les méthodes de préparation que j'indique ci-dessous sont applicables aux diverses naphthoquinones et nous ont déjà servi à préparer plusieurs d'entre elles. Ils donnent des oxynaphthoquinones absolument pures et de conservation parfaite.

NOUVEAUX PROCÉDÉ. — *Première méthode.* — Préparation du juglon et des oxynaphthoquinones en général en partant des organes frais :

Les noix doivent être récoltées avec précaution, en évitant, au-

(1) A. BRISSEMORET et R. COMBES. — Sur le juglon. (*C. R.*, 20 novembre 1905.)

(2) MYLIUS. *D. ch. G.*, t. 17, p. 2411 ; t. 18, p. 463.

(3) BERNTHSEN et SEMPER. *D. ch. G.*, t. 18, p. 280.

tant que possible, de trop écraser les péricarpes. Ces derniers ne doivent être détachés qu'au moment de l'extraction et aussitôt immergés dans l'éther ; ces précautions sont destinées à éviter la décomposition du juglon et sa transformation en hydrojuglon. La solution éthérée ainsi obtenue est très fortement colorée en jaune. On distille l'éther et on reprend aussitôt le résidu par le benzène ; ce dernier laisse insolubles de nombreuses impuretés parmi lesquelles se trouve la plus grande partie de la chlorophylle.

La reprise par le benzène doit se faire immédiatement après l'évaporation des dernières traces d'éther, car le juglon, qui se trouve imprégné d'eau et de matières organiques diverses à une température assez élevée, se décomposerait alors rapidement.

Le benzène est distillé et le résidu de l'évaporation est épuisé au moyen du mélange suivant :

Acétate de nickel	100 gr.
Carbonate de calcium	10 gr.
Eau distillée.....	1000 cc.

Le juglon forme, avec l'acétate de nickel, une combinaison colorée en rouge violet, soluble dans l'eau ; on décante et on continue l'épuisement jusqu'à ce qu'une dernière addition de mélange nickelique ne produise plus de coloration violette ; à ce moment, la totalité du juglon est passée à l'état de sel de nickel.

Les solutions réunies sont filtrées, additionnées d'une solution d'acide acétique à 10 gr. 0/0 jusqu'à disparition de la coloration violette et apparition d'une teinte verte. On agite ensuite avec de l'éther ou du chloroforme qui se charge du juglon mis en liberté. Par distillation de la liqueur éthérée ou chloroformique, on obtient du juglon absolument pur, que l'on fait recristalliser dans le benzène pur.

Ce premier procédé donne de très bons rendements ; il a l'avantage d'être très rapide, de ne nécessiter que des opérations peu nombreuses et peu compliquées ; il fournit un produit très pur, mais ne peut être appliqué que pendant une courte période de l'année.

Les divers liquides employés comme dissolvants (éther, benzène) peuvent être récupérés par distillation ; enfin, l'acétate de nickel est aussi récupéré en totalité par évaporation des solutions, desquelles on a isolé le juglon ; il est, en effet, régénéré pendant la préparation et peut servir indéfiniment.

Deuxième méthode. — Préparation du juglon en partant des organes secs ou récoltés depuis quelque temps :

Lorsque les noix ont été récoltées depuis quelques jours, les péricarpes, qui étaient d'abord verts, ont rapidement bruni et leur couleur est finalement devenue brun noirâtre. Lorsque les brous ont été séparés du reste du fruit, le brunissement est encore plus rapide. Ces transformations dans l'aspect du fruit sont dues à de profondes modifications dans sa composition chimique; c'est ainsi que, pour le juglon qui seul nous intéresse ici, la teneur, qui était très élevée dans le brou frais, baisse très rapidement et devient nulle après quelques semaines; ces organes, étant soumis aux divers essais que nous avons indiqués pour caractériser la présence des oxynaphtoquinones, donnent des résultats négatifs; le juglon y a été transformé en hydrojuglon.

Les brous, séparés du reste du fruit et quel que soit leur âge, sont grossièrement divisés et épuisés par l'éther. Les liqueurs éthérées sont réunies, l'éther est éliminé par distillation et le résidu est repris par le benzène, qui laisse un grand nombre d'impuretés, mais dissout la totalité de l'hydrojuglon. Le benzène est séparé par distillation et le résidu est repris par l'éther. La solution éthérée d'hydrojuglon est alors agitée avec le mélange chromique employé par Bernthsen et Semper :

Chromate de potassium	10 gr.
Acide sulfurique monohydraté	13 gr.
Eau distillée.....	500 cc.

jusqu'à ce que la coloration verte ait fait place à une teinte jaune rouge.

La reprise par le benzène a pour but d'éliminer d'abondantes impuretés qui s'oxydent en même temps que le juglon au contact du mélange chromique et donnent naissance à des réactions et à des produits divers qui interviennent dans la suite pour décomposer en partie le juglon, ainsi que nous l'avons souvent constaté.

Il est bon d'opérer au moins deux agitations avec le mélange chromique, de façon à assurer la transformation de la totalité de l'hydrojuglon en juglon.

La liqueur éthérée est ensuite décantée.

Une opération extrêmement importante intervient ensuite; elle consiste à débarrasser la liqueur éthérée du mélange chromique qu'elle retient énergiquement. Si l'on agite la solution éthérée de juglon avec de l'eau distillée, on observe que cette dernière se teinte fortement en jaune; lorsqu'on l'évaporerait, avec le juglon se déposeraient les divers sels contenus dans le mélange chromique, mais surtout du sesquioxyde de chrome qui s'est formé pendant

l'oxydation de l'hydrojuglon. Or, la présence de ce composé détermine, par la suite, la réduction du juglon qui tend déjà à se décomposer s'il est légèrement humide; la présence de traces de sesquioxyde de chrome est l'un des agents importants qui déterminent la transformation du juglon du commerce en hydrojuglon.

Il est donc nécessaire d'agiter la solution étherée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que cette dernière ne présente plus aucune coloration jaune après l'agitation; quelques lavages à l'eau distillée seront encore nécessaires après ce terme pour avoir la certitude qu'il ne subsiste plus, dans la solution étherée, aucune trace de sesquioxyde de chrome.

L'éther est ensuite séparé par distillation.

Le résidu est encore très impur et se décompose rapidement, même après dessiccation, grâce à la présence de matières organiques.

On épuise alors ce résidu avec le même mélange nickelique employé dans le procédé précédent, jusqu'à ce qu'une dernière addition de ce mélange ne se colore plus en violet. Les solutions sont filtrées, additionnées d'acide acétique à 10 gr. 0/0 jusqu'à virage au vert. Par agitation avec de l'éther, on isole le juglon mis en liberté. On distille l'éther et on obtient ainsi du juglon pur, que l'on fait recristalliser dans le benzène pur.

Ce dernier procédé est un peu plus long que le premier, quoique son application soit plus rapide que ne le laisse supposer cet exposé détaillé; il fournit un produit aussi pur que celui obtenu par la première méthode et d'une conservation aussi parfaite. Il nécessite un ensemble d'opérations un peu plus complexe, mais peut être appliqué en toutes saisons; enfin, toutes les substances qui y sont employées peuvent être récupérées en presque totalité.

Les deux méthodes que je propose ont, sur celles employées jusqu'ici, les avantages suivants :

- 1° Elles donnent un meilleur rendement;
- 2° Elles fournissent un produit parfaitement pur;
- 3° Le juglon obtenu se conserve fort bien sans altération, ni transformation en hydrojuglon.

Le premier procédé, nécessitant moins d'opérations et l'emploi d'une quantité moindre des divers dissolvants, donne du juglon ayant un prix de revient moindre que celui obtenu dans la deuxième méthode; il devra être appliqué de préférence au second, mais il ne peut être mis en pratique que pendant une courte période de l'année.

Nous avons montré, le Docteur Brissemoret et moi (1), que le juglon existe non seulement dans les parties vertes du *Juglans regia*, mais aussi dans celles de *J. nigra*, *J. cinerea*, *Pterocarpa caucasica* et *Carya olivæformis*. Les fruits et les feuilles de ces différentes espèces pourront donc servir à préparer le juglon dans les contrées où elles croissent et où manque le *Juglans regia*.

Émodine.

Historique. — L'émodine fut isolée, pour la première fois, par Warren de la Rue et H. Müller, de la racine de rhubarbe au moyen du benzène en même temps que l'acide chrysophanique (2).

En 1869, Faust (3) avait extrait de la bourdaine un composé auquel il attribuait la formule $C^{14}H^{18}O^4$ et qu'il appelait acide frangulique ; il indiquait, en même temps, un procédé d'extraction de ce composé.

La même année, Rochlæder (4) apportait quelques modifications au procédé de Faust.

En 1875, Liebermann (5), ayant étudié l'acide frangulique du *Rhamnus frangula*, montra que l'émodine de Warren de la Rue et H. Müller était identique avec cet acide isolé par Faust.

En 1876, le même auteur put, en collaboration avec Waldstein (6), établir une formule de ce corps qu'il considéra comme une trioxyméthylantraquinone $C^{14}H^4(CH^3)(OH)^3O^3$.

En 1879, Kussler (7) confirme l'opinion de Liebermann et Waldstein ; pour lui aussi, l'acide frangulique de la bourdaine est identique à l'émodine de la rhubarbe.

En 1888, Schwabe (8) reprend l'étude de cette question et étudie en même temps la composition du *Cascara sagrada* ; il donne un procédé d'extraction de la franguline et de l'émodine. D'après cet auteur, le dédoublement de la franguline produit de l'émodine et un sucre.

(1) A. BRISSEMORET et R. COMBES. Sur le juglon (*C. R.*, 20 novembre 1905).

(2) WARREN DE LA RUE et A. MULLER. *Quart. Journ. of the Chemic. Soc.*, **1**, 40, p. 298.

(3) FAUST. *Ann. d. Chem. und Pharm.*, t. 165, p. 229 ; 1869.

(4) ROCHLÆDER. *D. ch. G.*, p. 373 ; 1869. — *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 81.

(5) LIEBERMANN. *D. ch. G.*, p. 970 ; 1875. — *Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 224.

(6) LIEBERMANN et WALDSTEIN. *D. ch. G.*, p. 1775 ; 1876. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 316.

(7) KUSSLER. *Jahresb. f. Pharm.*, p. 161 ; 1877.

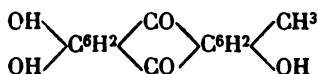
(8) SCHWABE. *Arch. der Pharm.*, t. 26, p. 569 ; 1888, — et *Ch. Z.*, t. 12, p. 229 ; 1888.

Les travaux de Thorpe et de ses collaborateurs (1) confirmèrent les résultats obtenus précédemment. L'acide frangulique est analogue à l'émodine de la rhubarbe. Le dédoublement de la franguline donne naissance à de l'acide frangulique ou émodine et à un sucre qui a tous les caractères du rhamnose.

Enfin, Aweng (2) montra que l'acide frangulique ou émodine de la bourdaine existe également dans un grand nombre de végétaux (*Rhamnus* divers, sénés, etc.).

L'émodine prend également naissance dans le dédoublement de la polygonine du *Polygonum cuspidatum* (M. Perkin).

L'émodine forme des aiguilles rouges, fusibles à 250-254°. C'est une trioxyméthylanthraquinone de formule :



Elle est soluble dans les alcalis et fournit avec la chaux et la baryte des composés rouges ; elle se dissout dans l'alcool et l'éther ; elle est peu soluble dans l'eau, le chloroforme et la benzine.

Préparation. — Le premier procédé d'extraction de l'émodine a été indiqué par Warren de la Rue et H. Müller, qui avaient découvert cette quinone dans la rhubarbe. Ils l'isolaient de cette plante en même temps que l'acide chrysophanique ; le mélange était épuisé au benzène, l'acide chrysophanique se dissolvait en totalité et l'émodine restait comme résidu. Ils la purifiaient par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable ou dans l'alcool.

Le deuxième procédé d'extraction a été imaginé par Faust, qui avait découvert l'émodine de la bourdaine et lui donnait alors le nom d'acide frangulique. Ce procédé est celui qui est encore actuellement employé dans l'industrie pour la préparation de ce corps.

Le professeur Tschirch a déterminé la teneur en oxyméthylanthraquinones des différentes drogues purgatives. D'après lui :

Les sénés renfermeraient de 0^{sr},64 à 1^{sr},15 0/0 d'oxyméthylanthraquinones ;

Le cascara renfermerait de 0^{sr},61, *id.* ;

L'aloès renfermerait de 0^{sr},80, *id.* ;

(1) THORPE et MILLER. *Chem. Soc.*, t. 57, p. 38 ; 1891.

(2) AWENG. *Apot. Zeit.*, t. 13, p. 879 ; 1898, — et t. 15, p. 537 ; 1900.

La rhubarbe renfermerait de 1^{er},50, *id.* ;

La bourdaine renfermerait de 2^{er},60, *id.*

Parmi les plantes à émodine, c'est donc la bourdaine qui en renferme le plus, aussi s'adresse-t-on à elle pour préparer cette quinine dans l'industrie.

Faust obtenait l'émodine, soit en partant de la franguline, soit en partant directement de la plante ; c'est cette dernière méthode que l'on emploie aujourd'hui.

L'écorce pulvérisée est épuisée par une solution de soude étendue ; la solution, qui est d'un beau rouge foncé, est traitée par l'acide chlorhydrique ; l'émodine précipite en flocons jaunes. On purifie le produit séparé par des cristallisations dans l'alcool absolu.

La même année, Rochlœder préparait l'émodine de la bourdaine par un procédé analogue ; la solution de soude caustique y était seulement remplacée par une solution de carbonate de soude.

En 1888, Schwabe isole l'émodine en même temps que la franguline de la bourdaine par le procédé suivant :

L'écorce de bourdaine, réduite en poudre grossière, est débarrassée des matières grasses par l'éther ; le résidu est épuisé par l'alcool à 98°. On distille l'alcool ; le résidu est délayé dans l'eau et agité à plusieurs reprises avec de l'éther jusqu'à ce que les dernières agitations ne colorent plus ce dernier. Les liqueurs éthérées sont réunies et distillées. Le résidu est abandonné à lui-même pendant 24 heures ; on filtre. Le produit restant sur le filtre est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant. Les cristaux obtenus sont constitués par de la franguline.

Les eaux-mères sont évaporées à sec. Le résidu est repris par l'alcool, délayé dans plusieurs fois son poids d'eau et agité un petit nombre de fois seulement avec de l'éther, de façon à ne dissoudre que l'émodine ; par évaporation de la liqueur éthérée, on obtient de l'émodine sous forme de cristaux aiguillés. On purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant.

Ce procédé n'est susceptible d'aucune application, l'auteur n'ayant pu retirer de 10 kgr. d'écorce que 6 gr. de franguline et 10 gr. d'émodine.

Enfin, signalons encore un procédé de purification de l'émodine qui consiste à chauffer le produit brut à 150° avec un excès de chlorure d'éthyle. Le produit obtenu, qui est l'acide diacétylfrangulique, est très peu soluble dans l'alcool bouillant ; il peut ainsi être purifié et transformé en émodine.

Nouveau procédé. — On ne peut appliquer point par point le procédé que j'ai précédemment indiqué pour la préparation du juglon à la préparation de l'émodyne, cette dernière étant peu soluble dans l'éther. J'ai donc dû apporter à cette méthode quelques modifications permettant de la rendre applicable à la préparation de l'émodyne. Les deux procédés sont basés sur les mêmes principes, mais la marche à suivre indiquée à propos du juglon servira uniquement pour l'obtention des oxynaphtoquinones ; celle que j'indique ci-dessous pour l'émodyne sera utilisée pour la préparation des oxyanthraquinones.

M. L. Grès (1) a observé, en localisant les anthraglucosides de la bourdaine aux différentes époques de l'année, que cette plante en renferme des quantités considérables en mai et que la teneur diminue progressivement et devient presque nulle en août. Il ressort de ces recherches une indication très importante pour l'utilisation de cette plante à l'extraction industrielle de l'émodyne, c'est que la drogue doit être récoltée seulement au mois de mai. Avec des drogues prélevées à des époques différentes, les rendements en émodine varient entre de très larges limites et peuvent même être presque nuls.

La bourdaine récoltée en mai est donc réduite en poudre et épuisée par une solution étendue de soude jusqu'à ce qu'une dernière addition de liqueur alcaline ne se colore plus en rouge franc. Les liqueurs sont réunies et précipitées par l'acide chlorhydrique. Le produit floconneux que l'on obtient ainsi est constitué par un mélange d'émodyne et de substances organiques diverses qui se sont dissoutes à la faveur de l'alcali et qui, insolubles en liqueurs neutres, ont précipité en même temps que l'émodyne, au moment de la neutralisation.

Si l'on essaie de purifier cette émodine brute par cristallisation dans l'alcool bouillant, il sera à peu près impossible de l'obtenir dans un état de pureté parfaite, à moins d'opérer des cristallisations très nombreuses qui entraînent la perte d'une partie importante du produit et l'emploi coûteux de quantités notables d'alcool absolu.

On s'est d'ailleurs rendu compte de la nécessité de purifier l'émodyne obtenue par le procédé de Faust ; peu après que cet auteur eût indiqué sa méthode de préparation, on proposa la purification de l'acide frangulique en le transformant en acide diacétyl-

(1) L. GRÉS. — Contribution à l'étude anatomique et microchimique des Rhamnées. (Thèse D. U.)

frangulique, peu soluble dans l'alcool bouillant. Ce procédé nécessite encore l'emploi de grandes quantités d'alcool absolu et entraîne la perte d'une partie de la quinone.

L'émodine, obtenue par précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique de la liqueur alcaline, est donc traitée par le mélange nickelique déjà employé pour le juglon :

Acétate de nickel	100 gr.
Carbonate de chaux.....	10 gr.
Eau distillée	1000 gr.

Le tout est brassé convenablement, puis on laisse reposer, on décante et on recommence le traitement jusqu'à ce qu'une dernière portion du mélange nickelique ajoutée ne se colore plus en rouge.

Toutes les impuretés qui s'étaient dissoutes, dans la première partie de l'opération, grâce à l'alcalinité du dissolvant, et qui, insolubles en liqueur neutre, ont été précipitées par l'acide chlorhydrique, restent indissoutes, puisque nous utilisons ici un liquide neutre; seule l'émodine, qui jouit de la propriété de former avec l'acétate de nickel une combinaison définie, a été entraînée pendant le traitement. Au cas où de petites quantités de substances solubles en milieu neutre auraient été entraînées pendant la précipitation de la liqueur sodique et se redissoudraient dans le liquide nickelique, elles resteraient en solution au moment de l'acidification ultérieure de ce dernier et d'ailleurs seraient entraînées par les lavages qui suivent.

Les liqueurs nickeliques sont réunies et laissées en repos pendant quelques jours, puis filtrées. La filtration au papier de ce liquide est facile ici, car nous avons affaire à une liqueur neutre. Il n'en était pas de même pour les liquides sodiques dans le procédé de Faust.

Les liqueurs filtrées sont ensuite additionnées d'acide chlorhydrique en excès qui décompose la combinaison nickelique d'émodine en mettant cette dernière en liberté. La décomposition au moyen de l'acide acétique, qui ferait repasser le nickel à l'état d'acétate, ne m'a pas donné de résultats satisfaisants; j'ai dû m'en tenir à l'emploi de l'acide chlorhydrique.

Peu après l'acidification la liqueur se trouble peu à peu et la précipitation ne commence qu'après quelques heures de contact; elle ne s'effectue pas spontanément, comme dans la saturation de la liqueur sodique; elle s'opère, au contraire, très lentement et n'est terminée qu'après 6 à 8 jours. Les cristaux séparés sont

lavés dans une solution d'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de sel de nickel, l'émodine est ensuite lavée à l'eau distillée.

L'émodine ainsi obtenue est parfaitement pure, et la lenteur de sa précipitation est une des causes de sa pureté. On filtre, on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée, pour enlever les dernières traces de sel de nickel qui peuvent l'imprégner; enfin, on sèche dans le vide sulfurique. L'émodine ainsi préparée est en belles aiguilles rouges; la cristallisation dans l'alcool absolu bouillant est inutile.

Le premier avantage de ce procédé est de fournir un produit parfaitement pur, mais il en existe un autre qui a aussi son importance au point de vue industriel, c'est qu'il donne un rendement supérieur à celui obtenu avec les procédés employés jusqu'ici, car il permet d'extraire l'émodine contenue dans les eaux-mères et dans les liquides de lavage.

L'émodine est assez soluble dans l'eau et l'on peut constater que les eaux-mères sodiques, desquelles on l'a précipitée par l'acide chlorhydrique, en renferment encore des quantités importantes; il suffit, en effet, d'ajouter, à ces liquides, un excès de soude pour les voir se colorer immédiatement en un rouge presque aussi intense que celui des liqueurs sodiques non traitées.

Les eaux-mères sodiques et nickeliques, ainsi que les eaux de lavage, sont donc évaporées au bain-marie, en présence de carbonate de calcium, et le résidu est épuisé par la solution d'acétate de nickel à 10 0/0.

Les liqueurs obtenues sont concentrées au bain-marie, filtrées, puis ensuite précipitées par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une seconde précipitation d'émodine.

Le nickel peut être récupéré en totalité en le précipitant des solutions qui le renferment et en le faisant repasser ensuite à l'état d'acétate: il peut ainsi servir indéfiniment.

En résumé, je propose, pour la préparation du juglon et de l'émodine, des procédés qui sont également applicables à l'extraction des composés oxynaphtoquinoniques et oxyméthylanthraquinoniques, en général; ils présentent, sur les procédés actuellement employés pour préparer le juglon et l'émodine, les avantages suivants:

1° Les quinones obtenues sont parfaitement pures et de conservation facile; cet avantage est surtout appréciable pour le juglon, qui est très altérable dans les conditions où on l'obtient avec le procédé de Bernthsen et Semper;

2° Les rendements obtenus sont plus élevés ;

3° Les produits employés dans la fabrication peuvent être récupérés en presque totalité et, pour ces deux raisons, le prix de revient des quinones se trouve ainsi abaissé ;

4° Enfin, ces méthodes permettent d'extraire non seulement le juglon et l'émodine, mais aussi les différentes oxynaphtoquinones et oxyanthraquinones qui ont été isolées du règne végétal.

Je me propose d'apporter à ces procédés des modifications leur permettant d'être également applicables à l'extraction des oxybenzoquinones.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 JUILLET 1907.

Présidence de M. HALLER.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. RONCHÈSE, interne en pharmacie à l'hôpital Cochin ;

M. BLANCHETIÈRE (A.), pharmacien, licencié ès sciences, 15, rue Froidevaux.

Sont nommés membres non résidents :

M. CARTERET (Georges), 68, rue Escudier, à Boulogne-s/Seine ;

M. LODDÉ (Lucien), pharmacien de 1^{re} classe, 7, rue Jawkowski, au Mans ;

M. BUISSON (Albert), docteur en pharmacie, 7, rue Jawkowski, au Mans.

Est proposé pour être membre non résident :

M. MOQUAY (Etienne), pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue d'Albuer, à Vernon (Eure), présenté par MM. TRIOLLET et DELÉPINE.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le 59^e fascicule du deuxième supplément au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de A. Wurtz ;

La Revue générale de chimie pure et appliquée, de Jaubert ;

Les Annales de la brasserie et de la distillerie, de Fernbach ;

Jubilee of the Discovery of mauve and of the foundation of the coal-tar colour industry by sir W. H. Perkin.

M. WAHL a déposé un pli cacheté, à la date du 2 juillet.

M. BOURION a déposé un pli cacheté, à la date du 8 juillet.

M. FOURNEAU a déposé un pli cacheté, à la date du 12 juillet.

M. DELANGE a déposé un pli cacheté, à la date du 12 juillet.

MM. TASSILLY et LEROIDE ont préparé un para-iodogaïacol cristallisé et incolore en faisant agir sur un dérivé acidylé du gaïacol l'iode et l'oxyde de mercure en présence d'anhydride acétique.

C'est ainsi qu'avec l'acétylgaïacol on obtient un acétyliodogaïacol facilement transformable en gaïacol iodé.

Ce produit est identique au gaïacol iodé obtenu en faisant agir l'acide iodhydrique sur le diazoïque du para-aminogaïacol.

Ces faits permettent de fixer la position de l'iode dans la molécule.

Par méthylation, le gaïacol iodé fournit un vératrol iodé identique au vératrol iodé obtenu en partant de la vératrylamine.

Les auteurs se proposent de rechercher si la méthode est susceptible de généralisation.

M. RONCHÈSE propose un procédé de dosage de l'ammoniaque basé sur l'action du formol sur les sels ammoniacaux. Par addition d'un grand excès de formol au sel ammoniacal, il y a formation d'hexaméthylène-amine avec mise en liberté de tout l'acide du sel. Il suffit de doser cet acide pour connaître la quantité d'ammoniaque contenue dans la prise d'essai. La présence d'urée n'influe pas sur les résultats.

M. A. COLSON fait remarquer, d'une part, que la notation des sels imaginée par M. Wyruboff (base et acide juxtaposés et existant intégralement) est une extension illégitime de l'hypothèse de la dissociation partielle des sels par l'eau par laquelle on explique les lois de Berthollet.

Il montre d'autre part qu'un *complexe*, même s'il diffère du sel correspondant, n'est pas assimilable à un éther, car, à l'inverse de l'éther, il est conducteur de l'électricité et il ne régénère pas l'oxyde initial par saponification à froid, etc.

Depuis les travaux de Graham sur la polybasicité de l'acide phosphorique, la possibilité pour une molécule minérale de renfermer des fonctions différentes est établie, en dépit des affirmations de M. Wyruboff (procès-verbal du 14 juin), et ces fonctions sont variées.

Enfin, M. Colson montre que l'existence des sulfates chromiques partiellement dissimulés (à la fois complexes et salins), qu'il a obtenus dans l'action de SO_2 sur CrO_3 en solution refroidie, est contrôlée par l'examen du spectre d'absorption..

En résumé, dans les sels où l'acide pourrait être partiellement assimilé à l'eau de cristallisation (CaCl^2 dissous devenant $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{HCl}$), l'acide uni au métal (acide éthérifié), pas plus que l'acide séparé du métal par hydrolyse, n'est à l'état dissimulé, et la notation admise par M. Wyruboff pour figurer les sels est arbitraire : ainsi la formule $\text{CO}(\text{OH})^2(\text{KOH})^2$, admise dans la séance du 14 juin, pour figurer le carbonate de potassium, pourrait aussi bien être $\text{C}(\text{OH})^4(\text{KOH})^2$, car l'acide carbonique normal $\text{C}(\text{OH})^4$ n'est ni plus ni moins hypothétique que l'hydrate $\text{CO}(\text{OH})^2$.

M. A. VILA fait part d'un travail de M. Szreter, du laboratoire de M. Etard, à l'Institut Pasteur, sur l'oxydation des solutions d'oxyhémoglobine par l'eau oxygénée.

Ce réactif décolore les solutions du pigment rouge, et ces liqueurs évaporées fournissent un résidu blanc qui, séché à poids constant, puis analysé, a donné les nombres suivants :

Cendres totales : 3.36 0/0 contenant 14.5 0/0 de Fe.

Matière organique : C, 41.1 0/0; H, 6.2; N, 13.9.

Cette matière est soluble dans l'eau et l'acide acétique cristallisable, insoluble dans les alcools forts. Les solutions aqueuses précipitent, par les sels neutres, le ferrocyanure de potassium, l'acide métaphosphorique et les réactifs d'alcaloïdes. La chaleur et les acides minéraux ne provoquent pas de coagulation.

Des essais colorimétriques en présence de ferrocyanure de potassium ont été effectués parallèlement sur des solutions de cette substance et sur des sels de fer au même titre de métal.

Les différences observées montrent qu'une partie du fer est combiné à la matière organique.

M. A. Vila communique une vue d'ensemble sur des déterminations faites en collaboration avec M. M. Piettre, relatives à la combinaison de l'oxygène avec la matière colorante du sang.

L'oxyhémoglobine cristallisée, préparée suivant un mode déjà décrit, peut céder, sous l'action du vide, des quantités d'oxygène très variables, suivant la nature du produit en expérience.

Les cristaux récemment préparés peuvent dégager 0°, 80 à 0°, 85 d'oxygène par gramme de matière sèche.

Leurs solutions saturées d'oxygène dégagent 1°, 4 à 1°, 7 d'oxygène pour le même poids de matière sèche, suivant la température de la solution et en tenant compte de la solubilité des gaz dans la liqueur.

D'autre part, ces cristaux, selon l'époque de leur préparation et

suivant la température à laquelle ils ont été portés, sont susceptibles de retenir des quantités très différentes d'oxygène.

Dans les anciennes préparations, en même temps que la teneur en oxygène diminue, les très petites quantités de CO^2 qu'on peut quelquefois déceler deviennent de plus en plus importantes et peuvent dépasser le volume d'O dégagé.

MM. LINDET et AMMANN ont étudié, au moyen de leurs pouvoirs rotatoires, les protéines, solubles dans l'alcool aqueux, des farines de céréales. La gliadine du froment peut être dédoublée par précipitation fractionnée en deux gliadines ($\alpha_D = -81^{\circ},6$ et -95°). La gliadine du seigle et celle de l'orge constituent un mélange de gliadine et d'une nouvelle protéine ($\alpha_D = -137-138^{\circ}$). Les deux maïsines α et β , de Donard et Labbé, possèdent des pouvoirs rotatoires différents ($\alpha_D = -28^{\circ},6$ et -40°) et représentent bien deux protéines différentes.

Le pouvoir rotatoire de toutes ces protéines diminue au fur et à mesure qu'augmente la concentration en alcool des liquides dans lesquels on les observe.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 124. — Sur la préparation et les propriétés d'une nouvelle variété de chrome; par M. BINET du JASSONNEIX.

H. Moissan (1) a signalé une faible solubilité dans le cuivre du chrome préparé au four électrique. En chauffant une fonte de chromé borée (2), à haute température, en présence d'une grande masse de cuivre, on pouvait espérer que ce dernier dissoudrait l'excès de chrome non combiné au bore, et que l'on pourrait obtenir, à l'état cristallisé, les combinaisons de ce métal avec le bore, par un procédé analogue à celui qui a permis à M. P. Lebeau (3) de préparer de nombreux siliciures. L'expérience a donné des résultats tout différents.

(1) H. MOISSAN (*C. R.*, t. 119, p. 183; 1894).

(2) BINET DU JASSONNEIX (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 4, p. 250; 1907).

(3) P. LEBEAU, (*C. R.*, t. 136, p. 231; 1903).

Des fontes de chrome, contenant de 10 à 15 0/0 de bore, ont été chauffées au four électrique dans des creusets de magnésie en présence d'un grand excès de cuivre, et maintenues pendant 3 ou 4 minutes à la température d'ébullition de ce métal. L'examen au microscope d'une surface polie dans le culot obtenu a montré que la masse n'était pas homogène; on distinguait, au milieu de la coloration rouge du cuivre, un métal blanc brillant, disséminé sous la forme de filaments très ténus ou rassemblés en cristallites dont l'aspect rappelait celui des cristaux de neige. La masse a été dissoute dans l'acide azotique; la solution d'azotate de cuivre obtenue ne renfermait qu'une petite quantité d'azotate de chrome et ne contenait pas d'acide borique; le résidu, lavé à l'acide azotique jusqu'à élimination complète du cuivre, présentait l'aspect d'une boue spongieuse noirâtre; par des lavages à l'eau, il prenait brusquement un aspect métallique brillant, en même temps que le liquide se colorait en brun très foncé.

Le résidu métallique, lavé à l'eau et séché à l'étuve, était formé d'une mousse brillante constituée par des filaments très fins, enchevêtrés, et par des cristallites groupées en étoiles ou en feuilles de fougère; soluble dans l'acide chlorhydrique, à l'exception d'un léger résidu d'oxyde de chrome fondu, très dense et de couleur vert foncé, il ne contenait plus que 1 à 2 0/0 de bore. Après une nouvelle chauffe, en présence d'un excès de cuivre, ces dernières traces de bore ont été éliminées.

Les eaux de lavage de couleur brune, filtrées plusieurs fois sur un papier très épais pour retenir les filaments métalliques qui pouvaient rester en suspension, conservent pendant plusieurs mois leur opacité; au contraire, sous l'influence d'une addition d'acide ou de chlorhydrate d'ammoniaque, elles laissent déposer très rapidement un précipité noir amorphe : évaporées à sec, elles donnent sur une capsule de porcelaine un dépôt miroitant noir brun. Ce dépôt, ainsi que le précipité précédent, sont attaqués à chaud par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés, avec formation d'un sel chromeux qui s'oxyde très rapidement. Plusieurs analyses effectuées sur de faibles quantités de ce produit ont donné des résultats variables : 75,1, 75,8, 77,2, 84 0/0 de chrome. On peut le rapprocher du protoxyde de chrome obtenu par M. Ferée (1) dans des conditions tout à fait différentes, mais qui présente un aspect et des propriétés analogues et contient 76,5 0/0 de métal.

(1) J. FÉRÉE (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 619; 1901).

On sait que le cuivre dissout des quantités très notables de gaz à haute température; il serait admissible que le produit précédent, ainsi que l'oxyde vert de chrome, dont une petite quantité reste mélangée avec la mousse métallique séparée du cuivre, se fussent formés dans l'oxydation du chrome par les gaz dissous.

Ainsi les combinaisons du chrome et du bore, en présence du cuivre, sont dissociées, à la température d'ébullition de ce métal, dans le four électrique; le bore, qui ne donne avec le cuivre ni combinaison, ni dissolution, est éliminé par volatilisation, et le chrome dissous se sépare pendant le refroidissement en restant dans un état de très grande division.

Afin de préparer plus facilement une quantité notable de ce chrome en mousse, l'action dissolvante du cuivre a été essayée sur des fontes carburées contenant de 5 à 70/0 de carbone, et sur un métal assez pur préparé par le procédé aluminothermique de Goldschmidt, qui ne contenait que 0,70/0 de silicium et 1,2 d'aluminium. Au four électrique, les résultats obtenus ont été identiques à ceux qu'avaient donnés les fontes borées.

Ces expériences ont été reprises ensuite à des températures moins élevées dans un four à vent chauffé au charbon de cornue, mais où on n'obtenait pas la fusion du chrome. Le chrome et le cuivre étaient placés dans un creuset de magnésie renfermé lui-même au milieu d'une brasque de magnésie dans un creuset de Doulton. Après plusieurs heures de chauffe au rouge blanc, il n'a été dissocié que des quantités très faibles de fontes de chrome borées ou carburées; par contre, le chrome obtenu par le procédé aluminothermique se dissout facilement dans le cuivre, et l'on obtient, après dissolution du culot dans l'acide azotique, environ 1 gr. de chrome pour 60 gr. de cuivre,

Propriétés du chrome en mousse. Le chrome, préparé par les procédés précédents, présente l'aspect d'une mousse formée de filaments enchevêtrés, très ténus, et de cristallites groupées en étoile ou en feuilles de fougère. Sa densité prise à 17° est de 7,1. Il possède les propriétés chimiques du chrome pur fondu décrit par H. Moissan (1), mais il s'en distingue par une facilité plus grande à entrer en réaction. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire, mais il prend feu et brûle comme de l'amadou au contact d'une flamme; dans l'oxygène, vers 300°, l'incandescence est très vive. Chauffé dans l'azote au rouge blanc, dans une nacelle de magnésie, il change d'aspect en donnant une masse friable de

(1) H. MOISSAN (*C. R.*, t. 119, p. 185; 1894).

couleur bronzée ne contenant plus que 80 à 90 0/0 de chrome, soluble dans l'acide chlorhydrique à chaud avec dégagement d'hydrogène et d'azote et formation d'une petite quantité de chlorure d'ammonium; les azotures de chrome définis, décrits jusqu'à présent, sont, au contraire, insolubles dans les acides. Le chrome en mousse est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré à froid et par l'acide étendu à chaud; l'acide sulfurique concentré, qui est sans action sur le chrome pur électrolytique, réagit très vivement sur lui; l'acide azotique et les solutions alcalines sont sans action. Chauffé avec du mercure, il est mouillé par ce métal, mais il ne donne pas d'amalgame; la pâte obtenue, agitée avec de l'eau, reprend son hétérogénéité; les filaments de chrome et les globules de mercure se séparent presque immédiatement. Enfin, ce chrome, chauffé vers 1100° dans un courant de vapeur de chlorure de bore entraîné par de l'hydrogène, est entièrement transformé en borure CrBo, cristallisé, attaquable par l'acide chlorhydrique.

Analyse. Le chrome en mousse, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, laisse un faible résidu d'oxyde dont la proportion ne dépasse pas 2 à 3 0/0 dans les préparations faites au four à vent. La solution de chlorure de chrome, filtrée, évaporée à sec, ne contient pas de silice; le dosage du chrome à l'état d'oxyde montre que, déduction faite du résidu, la prise d'essai est constituée par du métal pur.

En résumé, le cuivre dissout, à haute température, environ 1,6 0/0 de chrome qui se sépare pendant le refroidissement sous forme d'une masse constituée par un enchevêtrement de filaments et de cristallites, dans un état de très grande division, que l'on peut isoler par dissolution du cuivre dans l'acide azotique. Une petite quantité d'oxydes, dont une partie paraît être du protoxyde, provenant de l'oxydation du chrome par les gaz dissous dans le cuivre, accompagne le métal.

N° 125. — Méthode spéciale pour la séparation et le dosage de l'oxyde de zinc dans tous les cas où se trouve ce produit :
1° Blanc de zinc du commerce; 2° Gris de zinc; 3° Peintures en général — Peintures sous-marines; 4° Lithopones; par
M. J. TAMBON.

La séparation et le dosage de l'oxyde de zinc, qui constitue une opération assez simple quand elle porte sur du blanc de zinc isolé, devient au contraire très ardue quand cet oxyde est accompagné de zinc métallique, cadmium, plomb, etc. (gris de zinc), ou encore

quand il se rencontre dans les peintures et dans certains mélanges à composition très variée, tels que ceux qui ont surgi sur nos marchés dans ces derniers temps, en vue du remplacement de *la céruse* dont l'emploi est vivement combattu de nos jours. — La marche analytique à suivre devient alors longue, fastidieuse et, conséquemment, sujette à de nombreuses causes d'erreur.

Nous avons donc pensé être agréable et utile à nos collègues en leur faisant connaître une méthode spéciale présentant, avec la rapidité et la facilité d'exécution, conditions toujours précieuses en chimie analytique, toutes les garanties d'exactitude indispensables.

Principe de la méthode.

On sait que l'oxyde de zinc (ZnO), *qui se dissout facilement dans l'ammoniaque quand il est fraîchement précipité, résiste au pouvoir dissolvant de cet alcali quand il a subi l'action de la chaleur et qu'il a été fortement calciné.* — Des recherches spéciales nous permettent d'avancer que cet oxyde de préparation ancienne, obtenu par voie sèche (blanc de zinc du commerce) ou même calciné, récupère cette propriété en présence de proportions déterminées de *carbonate d'ammoniaque* et de *chlorhydrate d'ammoniaque* et se dissout aussi facilement et aussi rapidement dans l'*ammoniaque* (NH_3) que s'il venait d'être précipité par cet alcali.

Par contre les *oxydes de plomb, de fer, de cadmium, la céruse, le sulfure de zinc, le sulfate de baryte, le kaolin, etc.*, et les métaux qui accompagnent d'habitude l'oxyde de zinc, tels que *zinc, cadmium, plomb, fer*, sont insolubles dans les mêmes conditions.

En un mot, à part quelques rares composés qui ne se rencontrent jamais dans le blanc de zinc et le gris de zinc, le liquide ammoniacal tel que nous le préparons ne dissout que l'oxyde de zinc (ZnO).

C'est sur cette solubilité, aussi facile que rapide (quelques minutes à peine), de l'oxyde de zinc dans une liqueur que nous appellerons « triammoniacale » en raison de sa composition, qu'est basée notre méthode.

Composition de la liqueur « triammoniacale », parties égales en volume :

- 1° *Ammoniaque pure à 22° Baumé;*
- 2° *Solution de carbonate d'ammoniaque à 100 gr. par 500 cc. d'eau distillée ;*
- 3° *Solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 100 gr. par 500 cc. d'eau distillée.*

Cinq grammes d'oxyde de zinc exigent pour une dissolution parfaite et rapide 150 cc. de la liqueur, autrement dit :

- + 50 cc., solution de carbonate d'ammoniaque ;
- + 50 cc., solution de chlorhydrate d'ammoniaque ;

50 cc. NH_3 .

Cette proportion devrait être doublée ou triplée pour une prise d'échantillon double ou triple.

Notre liqueur n'est préparée qu'au fur et à mesure du besoin.

Ceci dit, nous allons étudier successivement les différents cas qui peuvent se présenter, en donnant le *modus faciendi* suivi pour chacun.

1° Blanc de zinc du commerce.

Après une légère pulvérisation, en vue de faire disparaître tout agglomérat, on prélève un échantillon de 10 gr. qu'on place dans un flacon en verre, à large ouverture, bouché à l'émeri, d'un volume largement suffisant pour recevoir 300 cc. de la liqueur tri-ammoniacale. On agite fortement pendant quelques minutes et on abandonne pendant dix minutes à peine. Au bout de ce temps on décante le liquide clair surnageant les parties insolubles déposées au fond du flacon. On recueille ces dernières sur deux filtres tarés. On rince deux ou trois fois le flacon avec quelques cent. cubes d'une solution de carbonate d'ammoniaque (100 par 500) pour entraîner les dernières traces d'impuretés. On termine enfin par un lavage à l'eau bouillie et à l'alcool fort et on porte à l'étuve.

Le poids des parties insolubles retranché du poids initial donne la quantité d'oxyde de zinc (ZnO). Ce chiffre, multiplié par 10, donne le pourcentage.

On peut, comme contrôle, doser volumétriquement dans notre soluté ammoniacal l'oxyde de zinc par une liqueur titrée de sulfure de sodium. Les résultats obtenus sont les mêmes qu'en liqueur purement ammoniacale (procédé de Schaffner).

L'insoluble est d'habitude constitué par de l'oxyde de fer, de l'oxyde de plomb qui, dans le blanc de zinc du commerce de bonne qualité, ne dépasse guère 1 à 2 0/0.

Au cas de fraude par céruse, sulfate de baryte, kaolin, etc., on retrouve toutes ces substances dans les impuretés qu'on caractérise, si l'on veut, par le procédé classique.

Dans le cas enfin où la fraude serait faite avec un sel soluble dans l'eau (cas bien rare), sulfate de zinc, chlorure de zinc, nous traitons au préalable le blanc de zinc par ce véhicule, et ce n'est

qu'après s'être débarrassé de toute la partie soluble qu'on le soumet à l'action de la liqueur triammoniacale,

2° *Gris de zinc.*

Ce produit, très employé par la marine comme substance galvanique, pour préserver le fer et la fonte de la rouille, ne fait point l'objet d'une fabrication spéciale; ce n'est autre chose que le zinc imparfaitement oxydé qui se condense en poudre dans les tambours adaptés aux cornues des usines à zinc.

Dans le commerce on livre quelquefois comme gris de zinc du blanc de zinc additionné de charbon ou autre poudre de couleur noirâtre pour lui donner la teinte grisâtre caractéristique du gris de zinc.

Ce gris, vu son mode d'obtention, présente donc une composition très variable. Les deux corps importants devant être dosés sont l'*oxyde de zinc* et le *zinc métallique*.

L'analyse de ce produit a été considéré jusqu'à ce jour comme très difficile. Il n'existe en effet aucune méthode classique permettant d'effectuer la séparation et le dosage de l'oxyde de zinc et du zinc métallique avec quelque précision. Notre marche analytique pour ce produit comporte deux phases :

(a) *Séparation et dosage du ZnO .* — On prélève 10 gr. qu'on traite dans un flacon à large ouverture, bouché à l'émeri, par quantité suffisante de liqueur triammoniacale (300 cc.). On laisse en contact une demi-heure environ, en ayant soin d'agiter fortement deux ou trois fois pendant quelques minutes. Au bout de ce temps, on jette le tout sur deux filtres tarés. On rince le flacon avec quantité suffisante de soluté de carbonate d'ammoniaque en ayant soin d'entraîner toutes les parties restantes de l'indissous. On termine par lavage à l'eau bouillie et alcool fort et on porte à l'étuve.

Le poids de l'insoluble nous donne par différence avec le poids initial le quantum de ZnO . Ce chiffre, multiplié par 10, donne le pourcentage. L'insoluble est constitué par *zinc, cadmium, fer, plomb* et autres substances étrangères, en cas de fraude, telles que *charbon, ocre, ardoise pulvérisée*, etc.

(b) La partie insoluble (p), résidu de la première phase, est traitée ensuite par HCl ou acide azotique, en vue de pouvoir séparer et doser le *zinc, cadmium, plomb, fer* par la méthode classique à l'hydrogène sulfuré. Les seuls métaux qu'il soit utile de doser quantitativement sont le *zinc* et le *plomb*; quant aux autres, nous signalons

simplement leur présence. Un moyen rapide pour l'analyse de l'insoluble, qui nous réussit également bien, consiste, après solution dans acide, à précipiter *plomb* et *cadmium* par l'hydrogène sulfuré. Nous filtrons pour séparer les sulfures de plomb et de cadmium, et dans le filtratum dont on a chassé l'excès d'hydrogène sulfuré par ébullition prolongée, nous précipitons *zinc* et *fer* par le carbonate de soude. Nous recueillons les carbonates sur filtre. On sèche et on calcine pour transformer en *oxydes*. Ce mélange d'oxydes, après pulvérisation, est alors traité comme dans la première phase par quantité suffisante de liqueur triammoniacale qui enlève ZnO et laisse l'oxyde de fer. Le *plomb* et le *cadmium* sont séparés en dissolvant leurs sulfures dans l'acide azotique, évaporant avec de l'acide sulfurique pour chasser le premier et transformer en sulfate. On reprend par l'eau acidulée à l'acide sulfurique et on filtre pour séparer le *sulfate de plomb*. On termine enfin par le dosage du cadmium à l'état de sulfure.

NOTA. — La faible action exercée par l'ammoniaque sur le zinc métallique peut sans crainte être négligée, vu le faible temps de contact de la liqueur triammoniacale avec la poudre. C'est encore en vue d'atténuer cette action que nous lavons le résidu séparé dans la première phase par une solution de carbonate d'ammoniaque exempte d'ammoniaque libre.

3° *Blanc de zinc ou gris de zinc dans les peintures* (blanches, grises, brunes...)

Lorsque le blanc de zinc ou le gris de zinc entrent dans la composition d'une peinture, nous opérons de la manière suivante :

1° Traitement de 25 gr. de peinture par dissolvants appropriés (éther sulfurique ou sulfure de carbone) en vue de se débarrasser du délayant (benzine, éther de pétrole, essence de térébenthine, etc...) de l'huile siccative, des résines et des résinates;

2° Traitement du résidu minéral desséché et pesé par liqueur triammoniacale, en suivant exactement les prescriptions recommandées pour ZnO et le gris de zinc (1^{er} et 2^e cas), selon que l'on a affaire à l'un ou à l'autre de ces produits.

4° POUR LES PEINTURES EN GÉNÉRAL

Pour les peintures, et en particulier pour les *peintures sous-marines* très employées de nos jours par la marine nationale, dans lesquelles l'*oxyde de zinc* (ZnO) qu'on y rencontre toujours

est souvent accompagné de plusieurs substances colorantes (*ocre, colcotar, vert de Schweinfurt*), deux cas peuvent se présenter :

1° Les matières minérales accompagnant l'oxyde de zinc sont *insolubles* dans la liqueur triammoniacale ;

2° Parmi les matières minérales accompagnant l'oxyde de zinc, l'une d'elles se dissout dans la liqueur triammoniacale.

Nous allons donner la marche opératoire adoptée pour deux peintures répondant aux deux cas précédents et on verra que, grâce à quelques légères variantes, notre liqueur triammoniacale pourra être employée avantageusement même dans le deuxième cas :

(A) *Peinture à base de ZnO, ocre rouge, colcotar.*

(a) Traitement de 25 gr. de peinture par dissolvants appropriés, en vue de séparer la matière minérale du délayant, de l'huile siccative, résines, résinates, etc.

(b) Traitement du résidu minéral, desséché et pesé, par liqueur triammoniacale qui dissout ZnO et laisse comme résidu l'*ocre* ou le *colcotar* (selon la matière colorante employée). Une simple pesée, après dessiccation à l'étuve, donne le poids de ZnO et, multiplié par 4, le pourcentage du ZnO . Par différence, nous avons le quantum de la matière colorante.

(B) *Peinture à base de vert de Schweinfurt, ZnO, et ocre rouge* (peinture sous-marine très employée en marine).

Le *vert de Schweinfurt* (acéto-arsénite de cuivre) et l'*acide arsénieux libre* qui l'accompagne généralement étant solubles dans la liqueur triammoniacale, nous opérons de la manière suivante :

(a) Traitement de 25 gr. de peinture par dissolvants appropriés, en vue de séparer le délayant, l'huile siccative, les résines et résinates.

(b) Le résidu minéral desséché et pesé est placé dans un flacon, bouché à l'émeri, à large ouverture, et on ajoute q.s. d'*ammoniaque pure* (NH^3) pour dissoudre le vert de Schweinfurt et l'acide arsénieux libre. Deux à trois macérations de quelques heures avec l' NH^3 suffisent pour extraire la totalité du vert et As^3O^3 . Le poids de l'insoluble, retranché du poids initial donne la quantité de *vert de Schweinfurt* et d'*acide arsénieux libre* (ces deux substances peuvent être séparées à leur tour par l' HCl après élimination par la chaleur du dissolvant NH^3 . L' HCl dissout à froid l'acéto-arsénite et laisse l'acide arsénieux insoluble, etc, etc.

(c) Le résidu des lavages à l'ammoniaque est traité à son tour, dans le même flacon, par la liqueur triammoniacale qui dissout ZnO

et laisse l'*ocre rouge*. On termine ensuite comme il a été dit plus haut pour les peintures en général.

5° *Lithopones.*

Dans les lithopones ou mélanges identiques, le *sulfure de zinc* (ZnS) paraissant jouer le rôle d'élément important, même en présence de l'oxyde de zinc (ZnO), il nous faudra séparer et doser avec soin ces deux composés.

Le sulfure de zinc (ZnS) étant entièrement insoluble dans la liqueur triammoniacale, nous pourrons, comme dans les cas précédents, utiliser notre méthode.

Voici le *modus faciendi* adopté selon que l'on a affaire à des *produits en poudre* ou à des *produits pâteux à l'huile*.

1° *Lithopones en poudre,*

(a) On prélève une prise d'essai de 10 gr. qu'on traite par l'eau bouillante, en vue d'enlever les sels solubles qui pourraient jouer le rôle d'adultérants ou de délayants. On recueille avec soin le résidu insoluble dans l'eau, on porte à l'étuve à 100° et on pèse. S'il y a perte, la différence indique le quantum des sels solubles.

(b) Le produit est ensuite traité par *liqueur triammoniacale* qui dissout ZnO . On lave et on porte à l'étuve. La perte subie fait connaître la teneur en ZnO .

(c) Enfin le résidu est traité par HCl qui dissout le sulfure de zinc. Le zinc provenant du sulfure est dosé par la méthode classique, etc., etc.

2° *Lithopones pâteux à l'huile.*

Comme pour les peintures en général, nous séparons par des dissolvants appropriés le *délayant*, l'*huile siccative*, etc.; puis nous traitons la poudre minérale comme dans le cas précédent, en tenant compte des observations faites à l'article peinture.

Cette méthode industrielle, vu sa simplicité, sa rapidité d'exécution et son exactitude, pourra être mise à profit par tous les chimistes et en particulier par les chimistes des laboratoires des mines et des usines de zinc.

N° 126. — Sur un nouveau mode de formation du phtalide; par M. Marcel GODCHOT.

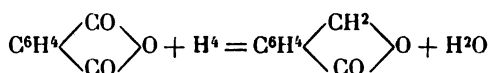
En poursuivant mes recherches sur les hydrures d'anthracène, j'ai eu l'occasion d'appliquer à l'anhydride ortho-phtalique la

méthode d'hydrogénation catalytique au nickel de MM. Sabatier et Senderens.

Le mode opératoire employé est celui que j'ai utilisé dans la préparation des hydrures d'anthracène (1). La température d'hydrogénation était maintenue vers 200°. Dans ces conditions, on constate la formation de vapeur d'eau et la production d'un unique composé. Ce dernier, après purification par cristallisation dans l'alcool ordinaire, est fusible à 73°. Il présente la composition et les propriétés du phtalide ordinaire.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 70.38; H, 5.95 — calculé : C 0/0, 70.58; H, 5.88.

L'équation rendant compte de la formation du phtalide est dès lors la suivante :



Je me suis demandé si le phtalide, soumis de nouveau à l'action hydrogénante du nickel, ne fixerait pas de l'hydrogène. L'expérience effectuée m'a montré qu'il était impossible d'obtenir des hydrophthalides par ce procédé. Même en opérant à basse température, vers 150°, et en présence d'un nickel à son maximum d'activité, obtenu par réduction de l'oxyde vers 240°, le phtalide reste pour ainsi dire inaltéré.

Cette méthode de production du phtalide est quantitative, tandis que les autres modes de préparation de ce composé, connus jusqu'ici, sont délicats et peu lucratifs.

Les faits précédents ont été communiqués à la société chimique de France le 22 février 1907. Dans un recueil publié le 30 mars 1907 (2), M. Eijkmann a annoncé qu'il avait appliqué le procédé de réduction catalytique à l'anhydride camphorique; il a obtenu ainsi le campholide; de même, l'anhydride succinique lui a fourni la butyrolactone.

De l'ensemble de ces faits, il résulte que la méthode d'hydrogénation, déjà si féconde, de MM. Sabatier et Senderens, est susceptible de transformer les anhydrides des acides bibasiques en lactones correspondants.

(Travail fait au laboratoire de M. Jungfleisch, École de pharmacie.)

(1) GODCHOT, *Thèse Doctor, Facult. Paris*, 1907.

(2) *Chemisch Weekblad* t, 4, p. 191-193.

**N° 127. — Dosage volumétrique d'acides organiques combinés ;
par MM. René DUCHEMIN et Gaston CRIQUEBEUF.**

La méthode classique de dosage de l'acide acétique dans les acétates (distillation en présence d'acide phosphorique) donne des résultats très exacts.

Mais son exécution demande près d'une heure, ce qui n'est pas sans présenter un inconvénient sérieux lorsqu'on a des fabrications à surveiller ou de nombreux dosages à effectuer.

Dans le cas de l'acide formique, les méthodes sont encore plus délicates et, pour ne parler que de l'une des plus exactes d'entre elles, celle de M. Béhal (*Bull. Soc. chim.*, p. 747-749; 1900) nécessite une ébullition, pendant une heure, à l'ascendant, du formiate examiné avec de l'acide iodique.

Les auteurs ont pensé qu'il serait possible d'obtenir un titrage direct, beaucoup plus rapide, en utilisant la propriété connue du violet de méthyl-aniline d'être affecté différemment par les acides minéraux et certains acides organiques étendus, propriété déjà utilisée pour le dosage d'un mélange d'acides minéraux et acétique.

Les acides examinés ont été les suivants : acides formique, acétique, propionique et butyrique.

Principe de la méthode. — Si dans une solution d'un acétate coloré par le violet de méthyle, on fait tomber goutte à goutte une liqueur titrée d'acide sulfurique, l'acide acétique est mis en liberté, mais ce n'est que lorsqu'il y a de l'acide sulfurique libre dans la liqueur que le réactif vire au bleu.

Du nombre de cc. d'acide sulfurique employé, on déduit la proportion de $C^2H^4O^2$ combiné.

Pour pouvoir faire le dosage directement, on amène la solution à neutralité.

Liqueurs titrées. — Les liqueurs à employer sont les suivantes :

Acide sulfurique normal	49 gr. par litre
Soude normale	40 —
Solution aqueuse de violet de méthylaniline..	1 —

Détails de la méthode. — Le *modus operandi* n'étant pas le même pour l'acide formique et pour l'acide acétique ou ses homologues supérieurs, il y a lieu de considérer les divers cas qui peuvent se présenter.

1° *Acétates*. — Quatre cas sont à envisager :

α) *Sels donnant une solution incolore*. — Exemple : acétate de soude.

On dissout 5 gr. de l'acétate dans l'eau, on complète le volume à 250 cc. et, après s'être assuré que la liqueur est neutre, on effectue le titrage sur 100 cc., que l'on additionne de 5 gouttes de la solution de violet de méthyle.

Dans ce premier essai, on fait tomber H^2SO^4 , n , demi-cc. par demi-cc., jusqu'à ce que la liqueur vire au bleu.

Le virage une fois obtenu, on refait le titrage sur une seconde prise de 100 cc. en faisant couler H^2SO^4 rapidement, jusqu'au nombre de cc. immédiatement inférieur à celui lu dans le précédent essai.

On achève le titrage goutte à goutte.

Le nombre de cc. trouvé, diminué des quelques 1/10 de cc. nécessaires au virage dans l'essai à blanc (dont il sera parlé plus loin), multiplié par 3, donne la teneur en $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ de l'acétate examiné.

Comme le virage au vert du violet de méthyle nécessiterait, en liqueur étendue, un trop grand excès de H^2SO^4 , il y a lieu de s'arrêter au passage au bleu et, dans un essai à blanc, effectué sur 120 cc. d'eau distillée, de déterminer le nombre de cc. nécessaire pour faire virer l'indicateur à la nuance choisie.

β) *Sels donnant une solution teintée par des produits empyreumatiques*. — Ce cas se rencontre dans la plupart des acétates de chaux du commerce, qui sont toujours légèrement goudronneux et donnent des solutions ambrées.

On détermine alors la fin du titrage par touche, la coloration de la liqueur rendant le virage difficile à saisir.

Sur une plaque de porcelaine blanche, on dispose, à côté les unes des autres, quelques gouttes de violet de méthyle et, avec un agitateur, on pose contre l'une des gouttes de l'indicateur une goutte du liquide dans lequel on verse H^2SO^4 .

Comme il est parfois difficile de préparer à l'aide d'acide pyroligneux un témoin rigoureusement semblable comme coloration à la solution d'acétate examiné, il est préférable de faire une correction qui peut varier d'un opérateur à l'autre, mais que l'on détermine facilement, une fois pour toutes, par la comparaison des résultats obtenus par la présente méthode et celle à l'acide phosphorique.

c) *Sels donnant une solution colorée.* — Dans le cas de l'acétate de cuivre, dont la solution bleu vert rendrait le titrage direct impossible, il est nécessaire de précipiter préalablement le cuivre par NaOH et de ramener ensuite la liqueur à neutralité par $H^2SO^4.n$. On achève le titrage comme pour l'acétate de soude.

d) *Sels dont les sulfates sont insolubles.* — L'acide de ces sels peut être titré directement, comme on l'a vu pour l'acétate de chaux, mais il est aussi possible d'effectuer le dosage en précipitant préalablement la base par NaOH.

On évite ainsi la présence d'un précipité qui rendrait le virage plus délicat à saisir.

2° *Propionates et butyrates.* — Le *modus operandi* est le même que pour les acétates.

3° *Formiates.* — L'acide formique n'étant pas complètement sans action sur le violet de méthyle, il est impossible de pratiquer le titrage en mettant l'indicateur dans la solution du formiate examiné.

On a constaté, en effet, que l'acide formique mis en liberté par l'acide sulfurique fait virer trop tôt au bleu clair le violet de méthylaniline et que la teinte bleue augmente d'intensité avec le temps.

Dans ce cas, on est obligé d'effectuer les titrages par touche en s'arrêtant à une teinte type bien définie.

Pour obtenir ce point de repère précis, on fait une touche avec une liqueur témoin préparée de telle sorte qu'elle se trouve comparable, comme teneur en acide, à ce que sera la liqueur examinée vers la fin du titrage.

Il s'ensuit une correction à faire de 0,5 à 1 cc. de $H^2SO^4.n$, suivant l'opérateur et le degré de concentration des liqueurs; cette correction, malgré son importance relative, n'influe pas sur les résultats du dosage, puisqu'elle est à peu près constante.

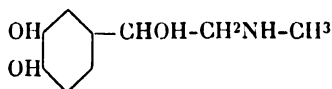
Un grand nombre de mesures effectuées sur les acétates de sodium, de calcium, de plomb, de cuivre — le propionate, le butyrate et le formiate de soude, le formiate de plomb — montrent que, sans être aussi rigoureuse que les procédés classiques actuellement en usage, cette méthode peut, étant donnée sa rapidité d'exécution, être d'une certaine utilité.

N° 128. — Sur l'absorption des rayons ultra-violetes par l'adrénaline ; par M. Charles DHÉRE.

Dans une note communiquée à la *Société chimique*, M. Gabriel Bertrand a décrit un certain nombre de caractères physiques (solubilité, pouvoir rotatoire, etc.) de l'adrénaline obtenue à l'état de pureté parfaite (1).

Grâce à l'obligeance de M. Bertrand, qui a mis à ma disposition une petite quantité d'adrénaline préparée par son procédé, j'ai pu examiner une autre propriété physique importante : le pouvoir absorbant pour les rayons ultra-violetes.

On sait que les spectres d'absorption ultra-violetes de beaucoup de corps organiques fournissent des indications intéressantes sur leur constitution ; de plus, ils apparaissent souvent dans les solutions très étendues observées sous une faible épaisseur, ce qui peut être précieux au point de vue analytique. Tel est le cas pour les diphénols (2). Il était donc tout indiqué d'étudier le spectre de l'adrénaline, dérivé de la pyrocatechine dont la formule de constitution est, d'après Friedmann :



Conditions expérimentales. — La source de lumière était la décharge condensée d'une grosse bobine d'induction ; les étincelles éclataient entre des électrodes formées de fer et d'alliage d'Eder. On enregistrait photographiquement la portion du spectre s'étendant de λ 467.7 à λ 209.9. Entre le déchargeur et le collimateur du spectrographe, était disposée une cuve à faces parallèles en quartz, permettant d'interposer la solution en couche d'épaisseur variable et exactement déterminée au 20^e de mm. près.

Cette cuve, dont je publierai prochainement la description, permet aussi d'opérer à l'abri de l'air, ce qui est important lorsqu'il s'agit d'une substance aussi facilement oxydable que l'adrénaline. Il convenait, en effet, d'examiner, d'une part, le spectre d'une solution aussi peu oxydée que possible, et, d'autre part,

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 1289 ; 1904.

(2) HARTLEY : *Beziehungen zwischen Absorption u. Constitution organischer Körper*, — in *Kayser's Handbuch der Spectroscopie*, t. 3, p. 189 1905.

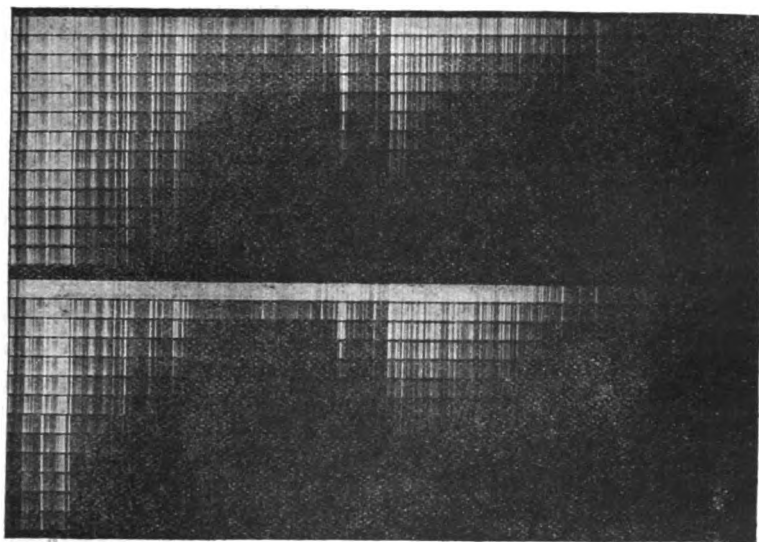
le spectre de cette même solution après oxydation au contact de l'air.

1° *Adrénaline non oxydée.* — On introduit 2 cgr. d'adrénaline dans 100 cc. d'eau bouillie placés dans un flacon dont le bouchon creux et rodé est surmonté d'un robinet. On fait aussitôt communiquer le robinet avec une trompe qui aspire l'air. On agite alors le flacon jusqu'à dissolution complète de l'adrénaline. La liqueur obtenue présente d'abord une teinte très légèrement rosée qui bientôt vire au jaune très clair. On l'emploie sous cet état.

2° *Adrénaline oxydée.* — 50 cc. de la liqueur précédente sont placés dans un flacon à saturation de Gahl-Ostwald. On y fait passer, en une heure, 60 litres d'air saturé de vapeur d'eau. La solution est alors examinée de nouveau. Elle est fortement colorée en rouge brunâtre.

Adrénaline inoxydée.

Adrénaline oxydée.



Pour chacune des deux solutions, on a photographié successivement — au-dessous du spectre d'émission témoin — l'absorption produite par 12 couches d'épaisseurs différentes. Le temps de pose était uniformément de 30 secondes.

Résultats. — Voici la reproduction des spectrogrammes obtenus.

Les données numériques sont renfermées dans le tableau suivant :

	Épaisseur en millimètres.	Limites de la bande d'absorption. λ	Dernière raie transmise. λ
Adrénaline inoxydée sol. à 1 p. 5000.	1	"	214,7
	2	"	219,5
	3	"	226,6
	4	294,9-288,0	226,6
	5	298,0-283,2	237,5
	6	307,4-280,1	247,6
	7	313,3-277,0	255,7
	8	313,7-276,7	257,6
	9	317,6-274,8	259,8
	10	326,0-264,4	259,8
	11	328,2-264,4	259,8
	12	"	323,2
Adrénaline oxydée sol. à 1 p. 5000.	1	"	213,8
	2	"	219,5
	3	325,0-287,2	226,6
	4	326,0-280,1	231,4
	5	328,2-276,7	233,8
	6	328,2-274,8	237,5
	7	330,2-266,3	237,5
	8	334,4-264,4	244,5
	9	334,4-264,4	247,6
	10	346,6-259,8	249,3
	11	"	361,1
	12	"	361,1

Résumé et conclusions. — J'indique dans le tableau ci-dessous les limites de la bande d'absorption de l'adrénaline dissoute sous la plus faible épaisseur qui la fait apparaître et sous la plus forte épaisseur qui la laisse subsister. Je donne les valeurs correspondantes pour la pyrocatechine, d'après les déterminations de Hartley :

	Pyrocatechine. λ	Adrénaline. λ	Adrénaline oxydée. λ
Bande d'absorption la plus étroite.....	283,1-265,3	294,9-288,0	325,0-287,2
Bande d'absorption la plus large.....	290,6-242,4	328,2-264,4	346,6-259,8

L'adrénaline est donc caractérisée, comme la pyrocatechine dont elle dérive, par un spectre d'absorption ultra-violet à une bande. Cette bande, par rapport à la bande de la pyrocatechine,

est déplacée du côté des rayons les moins réfrangibles. Sous l'influence de l'oxydation, la bande s'élargit en s'étendant davantage vers le spectre visible.

(Faculté des sciences de Fribourg, Suisse.)

N° 129. — Sur la tyrosinase du son de froment ; par MM. Gabriel BERTRAND et W. MUTERMILCH.

Le pain bis étant préparé avec la farine qui renferme du son tandis que le pain blanc s'obtient avec la farine pure, on a pensé que l'aspect du premier était dû à la dissolution d'une matière colorante contenue dans la pellicule extérieure du grain.

Cette explication fort simple a conduit à essayer la fabrication du pain blanc avec du froment débarrassé de sa pellicule colorée au moyen du dépiquage. Comme la séparation de la farine et du son par les procédés ordinaire de mouture entraîne l'exclusion d'une certaine quantité de gruaux intermédiaires, on espérait réaliser ainsi un rendement plus élevé en pain blanc. Or, on s'est aperçu que le pain fabriqué par la nouvelle méthode était absolument bis.

Mège-Mouriès a donné une explication partielle de ce fait, en montrant que la coloration grise, loin d'être due à la dissolution d'une matière colorante du son, était provoquée, au cours de la panification, par l'action d'une substance comparable à un ferment (1).

Cette substance, qu'il a appelée *céréaline*, est contenue dans une couche de cellules spéciales, dite quelquefois couche à aleurone, située à la périphérie de l'amande. Pendant la mouture, la couche à aleurone se sépare de l'amande, mais reste adhérente aux débris de l'enveloppe.

Elle fait donc partie intégrante du son.

Si on fait macérer dans l'eau les pellicules de son et les gruaux intermédiaires qui renferment toujours une certaine quantité de son, la céréaline se dissout et peut ensuite être rejetée. Ou bien encore, si on introduit le son et les gruaux dans la pâte levée, c'est-à-dire peu de temps avant la cuisson, la céréaline n'a plus le temps d'agir. On a ainsi deux moyens, proposés par Mège-Mouriès, d'utiliser le grain de blé d'une manière presque intégrale dans la fabrication du pain blanc.

(1) *C. R.*, t. 42, p. 1122, 1856 ; t. 44, p. 40 et 449, 1859 ; t. 48, p. 126, 1858 ; aussi : *Mémoires Soc. nat. d'Agricult.*, t. 105, p. 180, 1860.

En quoi consiste l'action de la céréaline? Comment cette substance détermine-t-elle la coloration du pain bis?

D'après les observations de Mège-Mouriès, la céréaline saccharifie l'amidon et transforme le glucose produit en acide lactique, puis, si le contact est prolongé, en acide butyrique.

Elle donne au *lait de son* la propriété de s'aigrir et de se colorer sous l'influence de l'air.

Enfin, elle altère profondément le gluten en donnant, parmi d'autres produits, de l'ammoniaque, une matière dont la couleur brune rappelle l'ulmine et une substance azotée capable de transformer le sucre en acide lactique.

On voit, par cette description, donnée en 1857, que des microbes divers intervenaient dans les transformations attribuées à la céréaline. Il était donc impossible de savoir, d'après les expériences de Mège-Mouriès, si le brunissement du pain bis était dû à une substance particulière du type des ferments solubles ou bien à des microorganismes dont, parmi d'autres hypothèses, le son, riche en phosphates, aurait favorisé le développement.

A la suite de la découverte des oxydases, Boutroux a repris, en 1895, l'étude de la coloration du pain bis (1).

D'après ce savant, le son renferme de la laccase et une substance de nature indéterminée, sur laquelle réagit le ferment soluble.

Une macération de son, faite à froid à l'abri de l'air, stérilisée par filtration au filtre Chamberland, est blonde. Au contact de l'air pur de germes, elle brunit peu à peu et devient, au bout de plusieurs semaines, presque noire.

Un chauffage à $+100^{\circ}$ fait perdre à l'extrait de son la propriété de brunir à l'air.

Enfin, de l'extrait de son ayant été traité par l'alcool, on a obtenu un précipité et une liqueur.

Le précipité a été lavé à l'alcool, puis séché dans le vide à froid. La liqueur a été évaporée, dans le vide à froid, jusqu'à siccité. Les deux substances, reprises par l'eau, ne brunissent pas à l'air séparément. Mélangées, elles brunissent à l'air d'une manière manifeste, quoique moins intense que l'extrait de son naturel.

En poursuivant les expériences de Mège-Mouriès et de Boutroux, nous avons, à notre tour, trouvé quelques faits nouveaux. Ceux que nous décrirons aujourd'hui se rapportent aux ferments solubles du son. Ils montrent, en particulier, que la diastase oxy-

(1) C. R., t. 120, p. 934; 1895.

dante reconnue par Boutroux n'est pas de la laccase, mais une substance du type, découvert depuis par l'un de nous, de la tyrosinase (1).

Du son de froment mélangé avec quatre parties d'eau est placé dans un flacon que l'on remplit autant que possible et que l'on bouche. On peut prendre de l'eau saturée de chloroforme, mais cela n'est pas indispensable.

Après quelques heures de macération, ou même une journée, si on a la précaution de mettre le flacon dans une glacière, on passe le mélange à la presse, à travers un linge. On centrifuge ensuite le liquide pour éliminer les particules en suspension.

La solution limpide décantée est alors additionnée de trois fois son volume d'alcool à 95 0/0 ; on centrifuge de nouveau ; le précipité est lavé une fois à l'alcool à 80 0/0, puis délayé dans l'eau distillée. On laisse en contact pendant quelque temps et l'on sépare, toujours à la centrifugeuse, les matières protéiques coagulées et la solution diastasique.

Celle-ci est traitée par trois ou quatre volume d'alcool ; le précipité qui se forme est rassemblé, lavé à l'alcool fort, enfin desséché dans le vide, sur l'acide sulfurique. Rendement : 0,8 0/0 environ.

Ce précipité, soluble dans l'eau, ne contient pas de laccase. En effet, si on l'introduit dans une solution aqueuse de gayacol, il ne produit pas trace de tétragayacoquinone : on ne voit apparaître ni précipité, ni coloration rouge, même après plusieurs jours (2).

L'émulsion de résine de gayac, préparée avec une teinture récente de résine, devient tout au plus verdâtre. Avec l'hydroquinone, on obtient seulement une coloration rose faible.

L'absence de laccase dans le précipité ne provient pas de ce que le traitement a détruit cette oxydase ou l'a laissée dans les liquides hydroalcooliques, car la macération aqueuse de son, filtrée ou non à la bougie de porcelaine, puis additionnée de gayacol, ne donne pas la réaction de la tétragayacoquinone. Cette macération est également dépourvue d'action notable sur la résine de gayac.

Le précipité diastasique renferme, par contre, une tyrosinase. Pour le démontrer, sans courir le risque d'une intervention microbienne, on filtre la solution aqueuse du précipité à travers une

(1) G. BERTRAND. *C. R.*, t. 122, p. 1215, 1896 ; t. 123, p. 463, 1896, et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 793 et 1218, 1896. — Dans ce dernier mémoire, p. 1220, ligne 19, lire : 1 est à 4500, au lieu de : 1 est à 4, soit 500.

(2) G. BERTRAND. Action de la laccase sur le gayacol (*C. R.*, t. 137, p. 1269 1903, et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 211, 1904).

bougie Chamberland, puis on la répartit dans plusieurs tubes stérilisés.

Il est alors facile de constater :

1° Que la solution seule ne prend au contact de l'oxygène atmosphérique aucune coloration ;

2° Qu'elle se colore successivement en rose, puis en rouge cerise et finalement en brun noir, si on y ajoute, aseptiquement, une solution de tyrosine. Une durée d'une à deux heures suffit pour obtenir cette série de colorations ;

3° Que le phénomène de coloration de la tyrosine n'a plus lieu si on opère dans un tube d'où la totalité de l'oxygène, gazeux et dissous, a été extraite à l'aide d'une trompe à mercure ;

4° Enfin, qu'il n'y a pas non plus de coloration de la tyrosine, même en présence de l'air, lorsque la solution diastasique a été maintenue 5 minutes dans un bain-marie à $+100^{\circ}$.

Cette tyrosinase n'est pas la seule substance diastasique contenue dans le précipité extrait du son de froment. Elle est accompagnée de plusieurs autres, parmi lesquelles la leptomine de Raciborsky (1), appelée aussi peroxydase ou, mieux, peroxydiastase.

La peroxydiastase réduit l'eau oxygénée en présence de certains corps organiques : l'hydroquinone, le pyrogallol, le gayacol, la résine de gayac, etc. Dans cette réaction, le corps organique s'empare de l'atome d'oxygène et donne le même dérivé quinonique qu'on obtiendrait si on l'oxydait par l'air, c'est-à-dire par l'oxygène moléculaire, en présence de la laccase (2).

C'est ainsi que la solution aqueuse, préparée avec le précipité diastasique du son, donne, quand on y ajoute un peu d'eau oxygénée et, cela, malgré l'exclusion totale de l'oxygène, gazeux ou dissous :

Avec le gayacol : une production presque instantanée de tétragayacoquinone, reconnaissable à la coloration rouge du liquide, bientôt suivie de la précipitation d'une poudre microcristalline de couleur pourpre ;

Avec l'hydroquinone : une cristallisation rapide de quinhydrone ;

Avec le pyrogallol : un dépôt cristallisé de purpurogalline ;

Enfin, avec la teinture de résine de gayac : une coloration bleue intense.

(1) *Bericht. bot. G.*, t. 16, p. 119 ; 1888.

(2) Voir une analyse de G. BRERTRAND dans *Bull. Int. Pasteur*, t. 2, p. 398 ; 1904.

La tyrosinase du son de froment est beaucoup plus résistante à la chaleur que celle des champignons. Comme la laccase de l'arbre à laque, il faut la chauffer quelques minutes vers 100° pour lui enlever complètement sa propriété oxydante. Si on la chauffe à une température inférieure, par exemple, vers 95°, elle ne perd son activité que d'une façon passagère; après plusieurs jours de conservation à la température ordinaire, on assiste, en quelque sorte, à la reviviscence de la diastase : la solution a repris le pouvoir d'oxyder la tyrosine.

La nouvelle tyrosinase est, par suite, différente de celle des champignons; c'est une thermostabil-tyrosinase, l'autre étant, au contraire, une thermolabil-tyrosinase.

Dans un second mémoire, nous montrerons comment les diastases du son interviennent dans la fabrication du pain bis.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur le poids atomique du brome; C.-D. HINRICHS (*C. R.*, t. 144, p. 973; 6.5.1907). — L'auteur, soumettant à ses méthodes de discussion les résultats obtenus par M. Baxter (*Revue physico-chimique*, t. 3, p. 513), conclut à la valeur 80 pour le poids atomique du brome.

R. MARQUIS.

Application de la méthode des densités limites aux gaz permanents à 0°; constante des gaz parfaits; Philippe-A. GUYE (*C. R.*, t. 144, p. 976; 6.5.1907).

Sur les raies ultimes ou de grande sensibilité des métaux dans les spectres de dissociation; A. de GRAMONT (*C. R.*, t. 144, p. 1101; 21.5.1907). — L'auteur a été amené à déterminer par quelles raies étaient représentés les divers corps simples se trouvant en faibles quantités dans les substances volatilisées par la décharge de fortes capacités. Les raies d'un élément disparaissent successivement au fur et à mesure de la diminution de la teneur de celui-ci dans les divers échantillons examinés, et cet ordre de disparition est constant. On peut donc concevoir une limite d'apparition totale du spectre complet de l'élément, au-dessus de laquelle toutes ses raies seront présentes, et au-dessous de

laquelle une partie seulement de celles-ci se manifesteront, puis disparaîtront à leur tour. Les dernières lignes qui persistent seront des *raies ultimes* qu'il faudra rechercher tout d'abord pour caractériser un corps en faible proportion.

L'auteur a constaté que ces raies ultimes ne sont pas nécessairement les plus fortes de son spectre de dissociation tel qu'on l'observe au-dessus de la limite d'apparition totale, mais bien les raies qui résistent à l'intercalation d'une forte self-induction dans le circuit induit, ou qui continuent à rester fortes, soit dans l'arc, soit dans la flamme du chalumeau oxyhydrique, soit dans la région la plus chaude du bec Bunsen. Ces raies sont les mêmes pour l'étincelle condensée, avec ou sans self-induction; pour l'étincelle non condensée, pour l'arc ou pour les flammes très chaudes.

L'auteur indique les raies ultimes d'un certain nombre de métaux.

R. MARQUIS.

Application de la loi de Trouton à la détermination des élévations moléculaires des points d'ébullition des dissolutions; D.-E. TSAKALOTOS (*C. R.*, t. 144, p. 1104; 21.5.1907).

Sur la dissociation des silicates de lithium; Edgard DEROME (*C. R.*, t. 144, p. 1117; 21.5.1907). — Les silicates de lithium, chauffés dans le vide, perdent de la lithine. En partant d'un verre de composition $\text{SiO}_2, 2.56 \text{Li}_2\text{O}$, chauffé à 900° , on observe que la vitesse de dissociation qui décroît très lentement dès le début, diminue brusquement aux environs de $\text{SiO}_2, 2 \text{Li}_2\text{O}$, composition qui est atteinte au bout de 20 h. environ. En partant de $\text{SiO}_2, \text{Li}_2\text{O}$ cristallisé, chauffé à 1300° , on voit que la vitesse de dissociation décroît continuellement, mais que cette décroissance devient très rapide aux approches de $5 \text{SiO}_2, \text{Li}_2\text{O}$. Le résidu, examiné alors au microscope, paraît identique à $5 \text{SiO}_2, \text{Li}_2\text{O}$ cristallisé.

R. MARQUIS.

Sur la température de formation des carbures de strontium et de baryum; Morel KAHN (*C. R.*, t. 144, p. 913; 29.4.1907). — Moissan a montré que la chaux n'était pas réduite par le charbon à la temp. de fusion du platine. Il n'en est pas de même de la strontiane et de la baryte qui, à cette température, fournissent les carbures correspondants.

R. MARQUIS.

Sur le sulfure d'aluminium et ses combinaisons avec le sulfure de manganèse et le sulfure de fer; Marcel HOUDARD (*C. R.*, t. 144, p. 801; 15.4.1907). — Le sulfure d'aluminium,

irréductible aux plus hautes temp. du four électrique, donne, avec le sulfure de manganèse et le sulfure de fer, deux combinaisons doubles : $\text{Al}^2\text{S}^4\text{Mn}$ et $\text{Al}^2\text{S}^4\text{Fe}$, comparables aux aluminates. Ces deux composés sont cristallisés ; ils sont sans action visible sur la lumière polarisée et présentent des pointements de cube et d'octaèdre.

R. MARQUIS.

Sur les combinaisons doubles du sesquisulfure d'aluminium avec les protosulfures de chrome, de nickel, de cobalt et de magnésium ; M. HOUDARD (*C. R.*, t. 144, p. 1114 ; 21.5.1907). — En chauffant dans l'hydrogène sulfuré un mélange d'Al et de Cr dans les proportions de Al^2 à Cr avec un petit excès d'Al, l'auteur a obtenu une masse cristalline noire qui, attaquée par l'eau, laisse un résidu cristallin rougeâtre. Après lavage à HCl ét., ce résidu possède la composition $\text{Al}^2\text{S}^3\text{CrS}$.

En traitant de la même manière un mél. de Al et Ni, on peut isoler des paillettes rougeâtres très altérables, de même avec le cobalt et avec le manganèse.

L'auteur a préparé précédemment les composés $\text{Al}^2\text{S}^3\text{MnS}$ et $\text{Al}^2\text{S}^3\text{FeS}$.

Ces composés, ainsi que $\text{Al}^2\text{S}^3\text{CrS}$, ont une structure cubique ; ils peuvent être rapprochés des spinelles, le soufre remplaçant l'oxygène.

R. MARQUIS.

Sur quelques sulfites doubles d'acide hypovanadique ; Gustave GAIN (*C. R.*, t. 144, p. 1157 ; 27.5.1707). — L'acide vanadique forme, avec les bases alcalines, des sulfites doubles bien définis. Pour les obtenir, on mélange avec un bisulfite alcalin la solution bleue obtenue en traitant le métavanadate d'Am par une dissolution d'ac. SO^2 et on évapore lentement, à une douce chaleur ou dans le vide. Le *sel de potassium* est en cristaux bleus, de formule $3(\text{SO}^2\text{V}^2\text{O}^4), (\text{SO}^2\text{K}^2\text{O}), 5\text{H}^2\text{O}$. Le *sel d'ammonium* est en cristaux noirs $3(\text{SO}^2\text{V}^2\text{O}^4), \text{SO}^2(\text{NH}^4)^2\text{O}, 4\text{H}^2\text{O}$. Le *sel de rubidium* est une poudre gris clair formée d'aiguilles de composition $(\text{SO}^2\text{V}^2\text{O}^4), 2(\text{SO}^2\text{Rb}^2\text{O}), 2\text{H}^2\text{O}$. Le *sel de césium* est gris ; sa composition est $(\text{SO}^2\text{V}^2\text{O}^4), 3(\text{SO}^2\text{Cs}^2\text{O}), 8\text{H}^2\text{O}$. Le *sel de thallium* est en cristaux bleu vert à reflets mordorés, de formule



Le *sel de sodium* $5(\text{SO}^2\text{V}^2\text{O}^4)(\text{SO}^2\text{Na}^2\text{O}), 2\text{H}^2\text{O}$ est en cristaux noirs. Le *sel de lithium* $(\text{SO}^2\text{V}^2\text{O}^4), 5(\text{SO}^2\text{Li}^2\text{O}), 8\text{H}^2\text{O}$ est microcristallin, bleu clair.

R. MARQUIS.

Sur les combinaisons de l'acide vanadique avec quelques acides oxygénés; Gustave GAIN (*C. R.*, t. 144, p. 1271; 10.6.1907). — L'acide hypovanadique hydraté se dissout dans une sol. étendue d'acide sélénique en donnant une sol. bleue qui, évaporée dans le vide, laisse déposer une poudre microcristalline bleu clair, hygroscopique, ayant la composition $V^2O^4.3,5SeO^3.7H^2O$. En opérant en présence d'un excès d'ac. sélénique, on obtient un deuxième composé bleu plus clair que le précédent et plus avide d'eau, de formule $V^2O^4.5SeO^3.10H^2O$.

L'acide phosphorique donne les composés $V^2O^4.2P^2O^5.6H^2O$ et $V^2O^4.3P^2O^5.10H^2O$ en cristaux bleu clair. L'ac. arsénique donne naissance au composé $V^2O^4.3As^2O^5.6H^2O$.

R. MARQUIS.

Sur un nouveau chlorure de tantale; C. CHABRIÉ (*C. R.*, t. 144, p. 804; 15.4.1907). — Le chlorure $TaCl^3$ prend naissance quand fait réagir le pentachlorure $TaCl^5$ sur l'amalgame de Na, en chauffant progressivement jusqu'au rouge. La masse est traitée par l'eau chlorhydrique, et la liqueur, filtrée, est concentrée dans le vide. Il se dépose une poudre cristalline verte que le microscope montre formée d'hexagones et qui a la composition $TaCl^2.2H^2O$. Ce produit, abandonné à l'air, se transforme en un corps brun. Chauffé à l'air sur une lame de platine, il se décompose au rouge en donnant de l'anhyd. tantalique. Traité par NO^3H , il donne une poudre brun rougeâtre qui, par HCl et $SnCl^2$, repasse au vert; cette poudre, oxydée à chaud, donne de l'anhyd. tantalique. La sol. verte du chlorure $TaCl^2$ passe au jaune sous l'action de l'eau de brome ou de NO^3H ; le chlorure stanneux ramène cette sol. à la couleur verte. La solution, oxydée par NO^3H , puis traitée par NH^3 , devient incolore et donne un ppté brun.

R. MARQUIS.

Sur un nouveau siliciure de tungstène Si^2Tu ; Ed. DEFACQZ (*C. R.*, t. 144, p. 848; 22.4.1907). — L'auteur a préparé le siliciure Si^2Tu , soit en fondant au four électrique un mélange de 90 p. de siliciure de cuivre à 50 0/0 et de 10 p. de tungstène amorphe, soit par voie aluminothermique en allumant un mél. de 180 gr. SiO^2 , 45 gr. TuO^3 , 250 gr. S et 200 gr. Al en poudre. Le culot obtenu dans ce dernier cas est traité alternativement au B.-M. par HCl à 10 0/0 et par $NaOH$ à 10 0/0, puis par ces agents de plus en plus concentrés; finalement, on chauffe avec HF conc., puis on traite de nouveau par $NaOH$, puis par HCl , et enfin on lave à l'eau.

Le siliciure Si^3Tu se présente en aiguilles prismatiques brillantes gris clair ; quand il provient du siliciure de cuivre, il est sous forme de cristaux accolés gris ; il paraît être dimorphe. Le chlore l'attaque à 450° en donnant SiCl^4 et TuCl^6 . Le cuivre le décompose à 1200° en donnant du siliciure de Cu. Les ac. HF , HCl , NO^3H , SO^4H^2 conc. ou ét., l'eau régale, n'ont aucune action. Le mél. $\text{HF} + \text{NO}^3\text{H}$ l'attaque violemment en donnant comme résidu TuO^3 . La soude ou la potasse fondues, les carbonates alcalins fondus transforment Si^3Tu en silicate et tungstate alcalins ; les mélanges oxydants de carbonate et d'azotate ou de chlorate alcalins le dissolvent au-dessus de leur point de fusion ; le bisulfate de K fondu ne l'altère pas.

R. MARQUIS.

Sur la triboluminescence de substances contenant du zinc ; Adrien KARL (*C. R.*, t. 144, p. 841 ; 22.4.1907). — L'auteur a préparé des substances très fortement triboluminescentes en chauffant à une temp. élevée du sulfure de zinc avec des composés minéraux, de nature extrêmement variée ; azotate de Mn, acides silicique, stannique, titanique, zircone, oxyde de praséodyme, silicates, stannates, titanate, zirconate de Mn, etc. Les substances obtenues n'ont pas de composition chimique définie. L'auteur se propose d'étudier les radiations émises, en vue de déterminer la cause de la triboluminescence.

R. MARQUIS.

Sur quelques propriétés oxydantes et décolorantes du graphite ; H.-L. DEJUST (*C. R.*, t. 144, p. 1264 ; 10.6.1907). — L'auteur indique que le graphite, tout comme le noir animal, peut décolorer les solutions de tournesol, du vin rouge, du réactif sulfindigotique. La valeur de cette décoloration était appréciée en mettant 30 secondes en contact 1 gr. de graphite avec 42 cc. d'une sol. de tournesol contenant 9^{sr},8 d'extrait à 100° par litre, filtrant et comparant la coloration du liquide filtré ; 100 cc. de la sol. ci-dessus sont totalement décolorés par 5 gr. de graphite. La nature du milieu n'influe pas sur la valeur décolorante du graphite, mais influe nettement sur celle du noir animal, qui est plus faible en milieu basique qu'en milieu acide ou neutre.

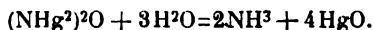
D'autre part, le graphite exerce une action oxydante sur une sol. de paraphénylène-diamine en présence de l'air.

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude de la base ammonio-mercurique ; H. GAUDECHON (*C. R.*, t. 144, p. 1268 ; 10.6.1907). — L'oxyde mer-

curique jaune, récemment ppté et non séché ou séché dans le vide à 15°, réagit instantanément sur l'ammoniaque dissoute pour former le composé $(\text{NHg}^2)\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, jaune et amorphe. De tous les hydrates décrits de la base $(\text{NHg}^2)\text{O}$, un seul est stable dans l'air sec à 15°, c'est l'hydrate $(\text{NHg}^2)\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$. On l'obtient en abandonnant l'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$ dans le vide en présence de baryte anhydre, en maintenant une légère tension de gaz NH^3 . L'hydrate à $1\text{H}^2\text{O}$ se déshydrate vers 40°.

L'eau à 100° décompose la base en NH^3 et HgO :



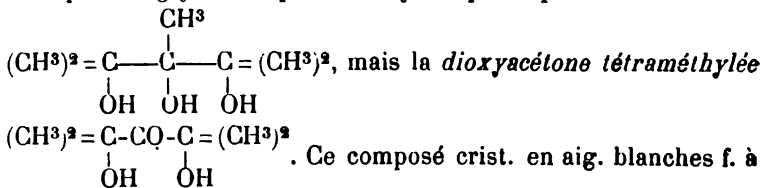
L'oxyde de mercure qui se forme ainsi est cristallisé en aiguilles transparentes brunes.

R. MARQUIS.

Recherches sur la compressibilité et les tensions de vapeur des mélanges d'oxyde de méthyle et d'acide sulfureux : formation d'une combinaison entre ces deux corps ; E. BRINER et E. CARDOSO (*C. R.*, t. 144, p. 911 ; 29.4.1907). — De l'étude des tensions de vapeur des mélanges d'oxyde de méthyle et de SO^2 à différentes temp., les auteurs concluent à la formation d'une combinaison $(\text{CH}^3)\text{O} \cdot \text{SO}^2$.

R. MARQUIS.

Sur la dioxyacétone tétraméthylée ; Louis HENRY (*C. R.*, t. 144, p. 1200 ; 3.6.1907). — Un élève de l'auteur, ayant fait réagir le mésoxalate d'éthyle sur le méthylbromure de Mg, a obtenu, non pas la glycérine pentaméthylée qu'on pouvait attendre :



. Ce composé crist. en aig. blanches f. à 117°-118°, bouillant à 238-240°, sol. dans l'éther, l'alcool, etc.

R. MARQUIS.

Étude du paraoxybenzoate de calcium ; Echsner de CONINCK (*C. R.*, t. 144, p. 1118 ; 21.5.1907).

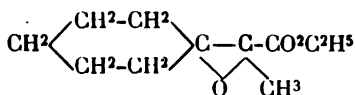
Sur la décahydronaphtylcétone- α et la décahydronaphtylamine- α ; Henri LEROUX (*C. R.*, t. 144, p. 981 ; 6.5.1907). — La décahydronaphtylcétone- α résulte de l'oxydation chromique du décahydronaphtol- α (voir *Bull.*, t. 35, p. 255). Purifiée par l'inter-

médiaire de sa comb. bisulfite, elle crist. dans l'éther de pétrole en tables prismatiques f. à 32°. Elle possède une odeur mentholée très prononcée. Sa comb. bisulfite est dissociée par l'eau. La *semicarbazone* crist. en aig. f. à 230°; la *phénylhydrazone* n'a pu être obtenue cristallisée; l'*oxime* f. à 165°.

La *décahydronaphtylamine-α* s'obtient par réduction de l'oxime précédente au sodium et à l'alcool absolu. C'est un liquide incol. bouillant à 96-97° sous 14 mm. Son *chlorhydrate* f. vers 190° (déc.); son *picrate* se déc. vers 210°. Son *dérivé acétylé* crist. en aig. f. à 182°, sublimables à 125°. Son *dérivé benzoylé* f. à 195°, se sublime vers 150°.

R. MARQUIS.

Synthèse glycidique de cétones hexahydroaromatiques, G. DARZENS (*C. R.*, t. 144, p. 1123; 21.5.1907). — Par cond. de la cyclohexanone avec l'éth. α-chloropropionique en présence d'éthylate de Na sec, l'auteur a obtenu l'éther



bouillant à 154-156° sous 40 mm. L'acide correspondant se décompose par dist. dans le vide en donnant l'hexahydroacétophénone (déjà connue), bouillant à 74-76° sous 18 mm., à 179-180° à la pression atmosphérique, dont la *semicarbazone* f. à 177°.

L'étherglycidique correspondant à l'o.-méthylcyclohexanone bout à 127-129° sous 15 mm. L'o.-*méthylhexahydroacétophénone* bout à 77-80° sous 18 mm.; elle se combine au bisulfite; sa *semicarbazone* f. à 172-173°.

La m.-méthylcyclohexanone donne un éther glycidique bouillant à 143-144° sous 22 mm. La m.-*méthylhexahydroacétophénone* bout à 99-100° sous 38 mm.; elle ne se combine pas au bisulfite; sa *semicarbazone* f. à 174-175°.

L'éther glycidique corresp. à la p.-méthylcyclohexanone bout à 129-130° sous 13 mm. La p.-*méthylhexahydroacétophénone* bout à 75-76° sous 14 mm.; elle se combine au bisulfite; sa *semicarbazone* f. à 158-159°.

La menthone et la pulégone n'ont pas formé d'éthers glycidiques.

R. MARQUIS.

Action des organo-magnésiens sur les alcoylidènes-cétones cycliques; Henri de BÉVILLE (*C. R.*, t. 144, p. 1221; 3.6.1907). — La benzylidène-m.-méthylcyclohexanone, réagissant sur C²H⁵MgI,

fournit : 1° un composé cristallisé $C^{16}H^{22}$, f. à 135° ; 2° un liquide bouillant à $160-162^{\circ}$ sous 10 mm et qui n'a pu être encore obtenu à l'état tout à fait pur ; il semble que ce soit le carbure $C^{16}H^{20}$.

La réaction de la même cétone sur $n-C^3H^7MgI$ donne un produit cristallisé $C^{17}H^{24}O$, f. à 84° , et un produit liquide bouillant à $180-184^{\circ}$ sous 14 mm., qui doit être le carbure $C^{17}H^{22}$.

R. MARQUIS.

Nouvelle méthode de séparation et de dosage des acides organiques dans les fruits et les légumes ; J.-M. ALBAHARY (*C. R.*, t. 144, p. 1232 ; 3.6.1907).

Sur un nouveau principe cristallisé de la kola fraîche ; GORIS (*C. R.*, t. 144, p. 1162 ; 27.5.1907). — L'auteur indique comment il a pu extraire des noix fraîches de kola un principe nouveau, la *kolatine*, que ses réactions font placer près du groupe des tannins. La kolatine est un composé phénolique $C^8H^{10}O^4$; elle crist. en aig. prismatiques. Dans certaines conditions, elle s'oxyde en donnant une poudre rouge (rouge de kola). Cette substance dissout la caféine à la façon du benzoate et du salicylate de soude, mais en moins grandes proportions. Elle paraît d'ailleurs former avec la caféine une combinaison dissociable par l'eau.

R. MARQUIS.

Sur la présure du figuier ; A. BRIOT (*C. R.*, t. 144, p. 1164 ; 27.5.1907). — Les recherches de l'auteur le conduisent aux conclusions suivantes : La coagulation du lait frais par le suc de figuier est retardée ou empêchée par l'existence, dans ce lait, d'une antiprésure. La chaleur détruisant cet antiferment, le lait bouilli se trouve, de ce fait, plus facilement coagulable que le lait frais.

R. MARQUIS.

Appareil à pression constante pour la préparation de l'oxygène dans les cours et pour l'analyse ; Gustave-D. HINRICHS (*C. R.*, t. 144, p. 1213 ; 3.6.1907). — L'auteur dégage l'oxygène par l'action de l'eau oxygénée, acidulée par SO^4H^2 (1/12 de son vol.), sur la pyrolusite en morceaux. Il emploie un appareil de Kipp dont il décrit l'aménagement.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 26 JUILLET 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal de la dernière séance, mis aux voix, est adopté.

Est nommé membre résident :

M. MOQUAY (Etienne), pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue d'Albuer, à Vernon (Eure).

Est proposé et nommé membre non résident :

M. DERVEAUX (Louis), étudiant en chimie, 29, boulevard Gambetta, à Tourcoing, présenté par MM. BOUVEAULT et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le 60^e fascicule du deuxième supplément du *Dictionnaire de Wurtz* ;

Les Annales de brasserie et de distillerie, de Fernbach ;

La Revue universelle des mines et de la métallurgie.

M. LE PRÉSIDENT fait part à la Société, en ces termes, de la mort de sir W. Perkin :

MESSIEURS,

La science anglaise vient de faire une perte cruelle en la personne de sir William Perkin, auteur de découvertes éclatantes en chimie organique. Je citerai seulement la préparation de la mauvéine, première matière colorante dérivant de l'aniline, et la synthèse de l'acide cinnamique, qui a été généralisée de tant de manières sous le nom de réaction de Perkin.

M. Perkin, qui avait fêté, l'an dernier, le cinquantenaire de la mauvéine, nous a fait le grand honneur d'assister aux fêtes du cin-

quantenaire de notre Société. Nous avons tous admiré, à cette occasion, combien l'âge avait respecté chez lui la vigueur physique et intellectuelle.

M. PERKIN laisse trois fils qui se sont aussi adonnés aux recherches de chimie et dont les travaux contribuent à augmenter encore l'éclat du nom paternel. Je leur adresse, en votre nom, les sympathiques condoléances de la *Société chimique de France*.

M. DUBRISAY a déposé un pli cacheté, à la date du 26 juillet.

M. A. BERG a envoyé, pour le *Bulletin*, un mémoire *sur une méthode d'analyse de quelques alliages de l'étain ou de l'antimoine*.

M. SAUTON donne les résultats de recherches qu'il a entreprises, en collaboration avec M. TRILLAT, *sur le lait et les fromages amers*.

Les auteurs mettent en évidence la présence, non encore signalée, d'aldéhydes dans les fromages et recherchent si l'amertume exagérée de certains de ces produits ne pourrait pas être expliquée par la formation d'une résine aldéhydique. Les doses d'aldéhydes les plus fortes sont celles des fromages les plus amers. L'action directe des vapeurs d'aldéhydes sur les fromages y développe, en même temps qu'une coloration, une saveur amère.

Ces aldéhydes sont des produits de fermentation du lactose sous l'influence des levures. Ces organismes, ensemencés sur du lait stérilisé ou du liquide Raulin lactosé, y produisent des doses d'aldéhydes variables de 20 à 42 mgr. 0/00, selon la race de levure.

Certains laits amers contiennent de l'aldéhyde et de l'ammoniacale. La présence d'aldéhyde seule ne confère pas le goût d'amertume. On peut reproduire cette saveur en additionnant des laits normaux d'aldéhyde et d'ammoniacale ; mais l'expérience réussit mieux en y provoquant la formation de ces corps par un ensemencement approprié (une levure de lactose et un ferment ammoniacal).

Ces ensemencements peuvent se produire accidentellement dans la pratique. La formation d'une résine aldéhydique est donc une des causes probables de l'amertume des laits et par conséquent de celle des fromages.

M. LEBEAU communique le résultat de ses recherches sur certains siliciures métalliques.

Le siliciure de lithium est le seul composé binaire formé, par le silicium et les métaux alcalins, qui soit connu jusqu'ici. Dans le but de préparer les autres siliciures alcalins, M. Lebeau a fait réagir le mélange gazeux, résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de magnésium, sur les métaux ammoniums. On produit ainsi la décoloration des solutions ammoniacales de ces métaux ammoniums avec formation de composés blancs ou blanc jaunâtre.

Tous les produits siliciés n'interviennent pas dans cette réaction, dont l'étude plus complète a nécessité la séparation préalable des divers hydrures de silicium.

En préparant et soumettant ensuite au fractionnement le mélange d'hydrures, M. Lebeau a séparé, outre l'hydrogène silicié SiH_4 , un composé gazeux liquéfiable à -7° .

Ce siliciure gazeux, liquéfiable à -7° , répond à la formule Si^2H_6 , ainsi qu'il résulte de son analyse et de la détermination de sa densité (2.18). Ses propriétés physiques diffèrent du siliciure d'hydrogène de même formule, décrit par MM. Moissan et Smiles. Ces différences peuvent être expliquées par la présence d'un composé liquide à point d'ébullition beaucoup plus élevé.

M. Lebeau a, en effet, isolé un troisième siliciure bouillant au-dessus de 60° . Ce composé, qui s'enflamme au contact de l'air en donnant lieu à une forte détonation, paraît communiquer cette propriété au silicoéthane.

M. Locquin a appliqué aux clichés photographiques la méthode d'élimination de l'hyposulfite indiquée par M. Granger. Cette méthode, qui consiste à faire agir, sur le cliché fixé, successivement une solution étendue de MnO^+K , puis une solution diluée de $\text{C}^2\text{O}^+\text{H}^2$, a l'inconvénient de laisser dans la gélatine un précipité très fin que n'éliminent pas les lavages ultérieurs.

Ce procédé ne présente pas d'avantage sensible sur les méthodes antérieurement utilisées.

M. BOUGAULT communique les résultats généraux de ses recherches sur l'action de l'acide hypoïodeux sur les acides éthyléniques. La formation de lactones iodées qui en résulte avec la plupart des acides à liaison éthylénique β - γ et γ - δ peut être appliquée à la séparation de ces deux acides d'avec les autres isomères. Il compare le procédé de Fittig (formation de lactone par SO^4H^2) avec le sien et fait ressortir les avantages de ce dernier. Il se propose de l'utiliser pour l'étude méthodique de transformations isomériques de quelques acides éthyléniques.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 JUIN 1907.

Présidence de M. SISLEY.

M. SISLEY, au nom de M. Ph. BARBIER et au sien, fait une conférence, dans laquelle il expose à la Section lyonnaise la constitution des safranines.

M. PORCHER rappelle que l'urine d'un animal auquel on a administré de l'indol, additionnée à froid de son volume d'HCl fort, puis d'un oxydant, donne de l'indigo bleu, soluble dans CHCl_3 ; il y a toujours cependant une formation simultanée d'indirubine très soluble également dans CHCl_3 et mieux encore dans l'éther. Cette formation est d'ailleurs constamment observée, que l'on parte de l'indican pur ou que l'on s'adresse aux procédés de synthèse de l'indigo les plus différents. Il en est de même dans le cas pour ainsi dire contraire; l'action de l'isatine chlorhydrique sur les chromogènes indoxyliques proprement dits donne bien naissance à de l'indirubine, mais, quelques précautions que l'on prenne, il y a toujours formation d'un peu d'indigotine.

Quand on administre, comme M. Porcher l'a fait avec M. Hervey, du scatol, du méthylkétol, du diméthylindol, de l'éthylindol aux animaux, leurs urines présentent des réactions différentes. Additionnées, à froid, de leur volume d'HCl fumant, elles deviennent rapidement roses, puis rouges. La couleur se rassemble avec le temps, au fond, en flocons très déliés laissant au-dessus d'eux une liqueur à peu près décolorée. Le développement de la couleur rouge est activé par la chaleur : les oxydants semblent la favoriser, mais ils ne sont cependant pas nécessaires, ainsi que le prouve la formation du rouge dans le vide ou un gaz inerte. Les flocons ne sont solubles, ni dans CHCl_3 , ni dans l'éther; ce ne peut donc être de l'indirubine. Ils passent très facilement dans l'alcool amylique.

Les homologues de l'indol dont il vient d'être question ne perdent donc pas purement et simplement leurs chaînes latérales dans leur passage à travers l'économie, car, si cela était, leur forme d'élimination devrait être celle de l'indol, c'est-à-dire l'indican. L'expérimentation montre qu'il n'en est pas ainsi.

Mais, dans un sens tout opposé, on ne saurait avancer que les chaînons CH^3 , C^2H^3 , fixés au noyau pyrrolique de l'indol restent inaltérés. Sans préjuger des modifications qui doivent les atteindre, on peut dire que leur présence imprime aux transformations que l'organisme fait subir à la molécule à laquelle ils appartiennent une allure différente de celle qui est prise par l'indol lui-même.

Celui-ci mène *directement* aux chromogènes indoxyliques dont il est facile de séparer l'indoxyle avant que ce dernier ne donne naissance à de l'indigo bleu. Pour cela, il n'y a qu'à le soustraire à l'influence de l'O de l'air, lors de sa mise en liberté par doublement du chromogène au moyen d'HCl fort. — Rien de semblable ne se passe avec les homologues de l'indol.

M. Porcher montre qu'il est cependant possible d'obtenir de l'indirubine en partant des chromogènes urinaires correspondant à ces derniers. Les urines additionnées, à froid, de leur 1/10 d'une solution chlorhydrique d'isatine à 2 0/00, puis chauffées lentement jusqu'à l'ébullition maintenue une ou deux minutes, donnent de l'indirubine et *uniquement* de l'indirubine qu'on extrait après refroidissement par l'éther. La solution étherée est ensuite lavée à l'eau et à la soude diluée pour la débarrasser de l'excès d'isatine qu'elle a pu dissoudre. Il ne faut pas prendre un égal volume d'une solution chlorhydrique d'isatine, ni faire porter son action sur l'urine préalablement chauffée, car, avant que l'isatine n'ait eu le temps d'agir sur le radical encore inconnu qu'une faible quantité d'HCl met peu à peu en liberté, il y aurait formation rapide, par une trop grande addition d'acide de la couleur rouge dont il a été question tout à l'heure, laquelle n'est plus de l'indirubine. Si l'urine est additionnée de 1/5 de son volume d'HCl pur, puis, sans isatine cette fois, portée dix à quinze minutes à l'ébullition, il y a également formation d'indirubine, mais en moins grande quantité que si l'on avait utilisé une solution acide isatinique. A côté de l'indirubine, on constate la formation de produits bruns également solubles dans le CHCl_3 .

La présence de l'air n'est pas nécessaire à cette dernière réaction qui peut se produire en l'absence d'O dans un courant de gaz d'éclairage. Les flocons rouges, dont il a été parlé plus haut, obtenus par le repos, après acidulation par un égal volume d'HCl, à froid, d'une urine renfermant les chromogènes dérivés des homologues de l'indol, puis recueillis par centrifugation, ne peuvent plus se transformer en indirubine, tout au moins dans les conditions où M. Porcher a opéré : par une ébullition prolongée, six à

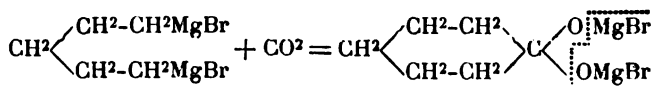
sept heures en présence, soit d'HCl dilué, soit d'une solution également diluée d'isatine chlorhydrique.

L'obtention d'indirubine, et ce qui est ici digne de remarque d'indirubine seulement, sans la moindre trace d'indigotine, s'obtient dans des conditions très particulières. Certes, il serait facile de faire des hypothèses, mais, pour M. Porcher, ce n'est pas le moment d'entrer dans les développements que celles-ci comporteraient.

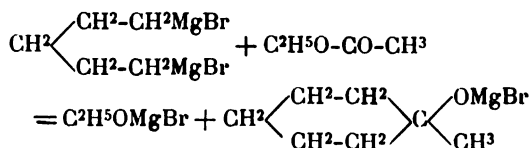
M. Porcher n'a tenu qu'à faire une communication préliminaire en signalant un fait nouveau qui lui semble intéressant, car il lui fait supposer qu'on parviendra à établir des relations assez étroites entre chromogènes urinaires indoxyliques proprement dits, faisant suite à l'ingestion d'indol, et ceux qui sont obtenus après administration des homologues de l'indol. Toutefois, en raison de ce qui a été dit plus haut, il ne semble pas possible de rattacher ces derniers chromogènes directement à l'indoxyle.

MM. V. GRIGNARD et G. VIGNON ont commencé l'étude du magnésien du dibromopentane 1-5. Ce dibromure a été obtenu par la méthode de J. Braun (*D. ch. G.*, 1904), quelque peu modifiée de façon à atteindre un degré de pureté suffisante pour ce genre de recherches. Il donne un dimagnésien peu soluble dans l'éther anhydre et sur lequel ont été étudiées les réactions suivantes :

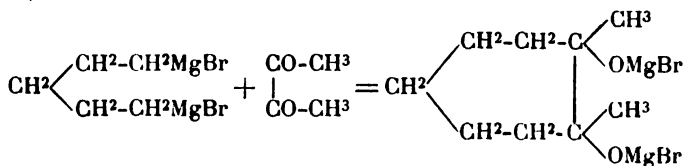
1° Le gaz carbonique sec a permis d'obtenir comme produit principal la cyclohexanone et, à côté d'elle, de l'acide pimélique et une très faible quantité d'un acide qui est probablement l'acide décaméthylène bicarbonique. La formation des deux acides s'explique par les réactions connues de CO^2 sur les organomagnésiens et par le phénomène secondaire de duplication de la molécule organique. Quant à la cyclohexanone, elle résulte de la réaction d'une seule molécule de CO^2 simultanément sur les deux groupements organomagnésiens :



2° Avec l'acétate d'éthyle, ils ont obtenu du méthylcyclohexanol tertiaire d'après la réaction suivante :



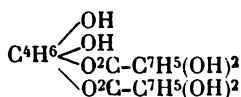
3° Le diacétyle les a conduits au diméthylcycloheptane liol bitertiaire, conformément à la réaction :



Ce nouveau dérivé de la série du cycloheptane est un liquide assez visqueux, bouillant à 122-126° sous 14 mm. Il a donné un diacétate bouillant à 129-131° sous 12 mm.

Les auteurs désirent se réserver l'étude des applications de ce dimagnésien non seulement en vue d'étudier les réactions indépendantes qui peuvent être réalisées sur les deux extrémités, mais encore l'obtention de chaînes fermées en C⁶ et C⁷, et même en C⁸ et C⁹, par l'action de combinaisons possédant deux groupements fonctionnels en α-γ et α-δ.

M. JUILLARD a constaté, ainsi qu'il l'avait fait prévoir dans une première note (1), que le corps C³⁰H²²O¹⁰, obtenu par transposition moléculaire de l'érythrine sous l'influence d'une température prolongée de 128 à 140° C, possède les propriétés du diorsellate d'érythrite normal :

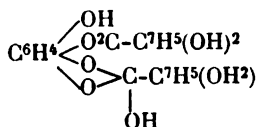


Purifié par cristallisation dans l'acétone diluée, il se présente sous la forme de jolis prismes, fusibles à 215-217°, renfermant 1 molécule d'eau qu'ils perdent à 100°. Parmi les propriétés qui distinguent le diorsellate d'érythrite de l'érythrine, il faut citer avant tout sa stabilité au sein de l'alcool bouillant; on sait que l'érythrine est rapidement transformée en picroérythrine (1 molécule) et en orsellate d'éthyle (1 molécule); à froid, la même réaction a lieu, mais elle exige quelques semaines. Chauffé avec de l'eau de baryte, il se transforme en orcine, érythrite et carbonate de baryte.

La formation du diorsellate d'érythrite normal par ce que l'on peut appeler l'éthérification interne de l'érythrine est précédée de celle d'un isomère très soluble dans l'éther, hygroscopique, cristallisant difficilement, stable à l'alcool bouillant; on l'obtient

(1) *Bull. Soc. chim.*, Paris, 1905, t. 33, p. 406.

en quantité notable en chauffant l'érythrine à 103-108° seulement, pendant quelques heures ; c'est sans doute l'orsellate de picroérythrine :



qui passe par chauffage ultérieur à 140°, en majeure partie, à l'état de diorsellate d'érythrite, fusible à 215-217°.

Le même corps se trouve aussi parmi les produits de la réaction prolongée du carbonate de potasse ou de soude (1 molécule) en solution concentrée sur la picroérythrine (1 ou 2 molécules). Il se forme d'abord des sels très solubles que M. Juillard range parmi les orthocarbonates qui passent peu à peu, soit à l'état de sels neutres ou acides de la picroérythrine, soit à celui d'érythrite et de diorsellate d'érythrite, fusible à 215-218°. La formation du diorsellate d'érythrite par cette voie (jusqu'à 25 0/0 du poids de la picroérythrine) est inattendue et presque paradoxale, si l'on se rappelle l'action tant de fois décrite des alcalis sur l'érythrine et la picroérythrine, action qui les saponifie si aisément en orcine, érythrite et acide carbonique.

Il semble, après ces expériences, que l'érythrine doit être définitivement considérée comme un anhydride dérivé de l'acide orsellique et de la picroérythrine (acide picroérythrinique).

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1907

Présidence de M. GUNTZ, président.

MM. GUNTZ et BRONIEWSKI communiquent le résultat de leurs recherches sur le point de fusion de l'arsenic. Ils ont trouvé qu'à haute température ce métalloïde passe, avant de fondre, par un état pâteux, sensible déjà à la température de 500°.

MM. P. TH. MULLER et M. BROU ayant employé de l'oxyde de mercure obtenu suivant différents procédés, comme dépolarisant

dans des piles à alcalis, ont observé entre les échantillons des différences de potentiel très nettes, quoique minimes (quelques millivolts). Tant que la concentration de l'alcali n'est pas trop faible (jusque vers millième normale) l'oxyde précipité à basse température, l'oxyde noir, l'oxyde jaune trituré avec du mercure semblent posséder une plus grande solubilité que l'oxyde jaune préparé à l'ébullition. Quand, au contraire, l'alcali est fort étendu, il se produit des phénomènes d'adsorption qui rendent les mesures incertaines. La méthode électrométrique se prête aisément à la détermination des différences *relatives* de solubilité de corps aussi peu solubles que l'oxyde de mercure.

M. G. FAVREL communique le résultat de ses recherches sur l'action des éthers acétylacétiques γ -chlorés sur les chlorures diazoïques. L'auteur montre que les chlorures diazoïques mis en présence des éthers acétylacétiques γ -chlorés donnent naissance aux hydrazones-3 des éthers chloro-1 butane dione-2.3 oïques.

Avec l'acétylacétate d'éthyle γ -chloré et le chlorure de diazobenzène, il a obtenu une hydrazone fondant à 92-93°.

Les chlorures d'orthodiazotoluène, de paradiazotoluène ont donné, le premier une hydrazone fondant à 120-121°; le deuxième, une hydrazone fondant à 96-97°.

Avec l'acétylacétate de méthyle γ -chloré et le chlorure de diazobenzène, il s'est produit une hydrazone fondant à 126-127°; avec le chlorure d'orthodiazotoluène, une hydrazone fondant à 158-159°; avec le chlorure de paradiazotoluène, une hydrazone fondant à 139-140°.

L'auteur ayant démontré antérieurement que, dans les mêmes circonstances, les éthers acétylacétiques α -chlorés donnent les hydrazones des éthers glyoxyliques chlorés, il résulte de là une méthode permettant de distinguer les éthers acétylacétiques chlorés en γ des mêmes éthers chlorés en α .

M. KLOBB a retiré des feuilles et des fleurs de *Linaria vulgaris* (fam. des scrofularinées) deux glucosides phénols nouveaux, la *linarine* et la *pectolarine*. La première de ces deux substances a été décrite dans le Bulletin par MM. KLOBB et FANDRE qui avaient déjà reconnu sa fonction phénolique. (*Bull. Soc. Chim.*, 1906, t. 35, p. 1210). Elle cristallise en fines aiguilles presque insolubles dans tous les dissolvants, sauf l'acide acétique. La pectolarine ne cristallise pas, mais se dépose en globules arrondis ou en magma gélatineux dans l'eau ou dans l'alcool; elle diffère de la linarine par une certaine quantité d'eau en plus, une molécule au moins.

La pectolinarine est facilement hydrolysée par les acides faibles à 85-90°; mais la linarine est plus stable et ne se scinde qu'à la température de 100°. L'un et l'autre de ces glucosides sont solubles dans l'acide chlorhydrique concentré et dans les alcalis.

Soumis à l'hydrolyse, ils donnent un sucre réducteur et un mélange de deux substances cristallisées à fonction phénolique, le *phénol linarique* et le phénol *anhydrolinarique* qui diffèrent l'un de l'autre par une molécule d'eau. L'analyse de ces produits de dédoublement conduit aux formules $C^{19}H^{12}O^6$ et $C^{19}H^{14}O^7$. L'anhydride acétique donne des dérivés acétylés bien cristallisés.

M. H. GAULT signale que la méthode de réduction des éthers due à MM. BOUVEAULT et BLANC s'applique assez généralement aux aminoéthers. Ses recherches ont porté successivement sur le glycollate d'éthyle, les éthers diéthyl, benzyl, phényl, m. et p-toluyl, méthylphénylaminoacétiques et sur l'éther β -diéthylaminopropionique et lui ont permis de préparer avec des rendements variant de 30 à 50 0/0 les aminoalcools primaires correspondants. Le glycollate d'éthyle et les éthers m. et p-toluylaminoacétiques seuls n'ont donné lieu à aucune réduction; dans le cas de ces deux dérivés éthers, cette particularité s'explique par l'insolubilité absolue dans l'alcool des dérivés sodés qui se forment dès le début.

De l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à présent, M. GAULT déduit les conclusions suivantes :

La réduction des aminoéthers ne semble pas s'effectuer dans le cas où la fonction amine est primaire (glycollate d'éthyle, α -aminoisobutylacétate d'éthyle étudiés par MM. BOUVEAULT et BLANC) ; elle donne, au contraire, des résultats satisfaisants dans le cas où la fonction amine est secondaire ou tertiaire.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

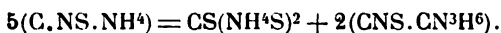
SÉANCE DU 26 JUILLET 1907.

Présidence de M. HÉRISSON-LAPARRE, président.

M. HÉRISSON-LAPARRE fait une communication *sur la fabrication industrielle du sulfocyanate de guanidine.*

Le procédé indiqué par Vohlardt consiste à chauffer, entre 180-185°, le sulfocyanate d'ammoniaque.

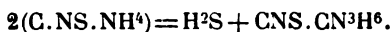
La formule est :



Le rendement théorique est de 62.1 0/0. En fabrication industrielle, le rendement s'abaisse à 35 0/0 environ. Le sel doit être purifié par plusieurs cristallisations ; en outre, l'opération dure 10 heures au moins.

Dans le nouveau procédé, l'on chauffe, pendant 6 heures au plus, à des températures croissantes de 180 à 205°, en faisant passer à travers la masse un courant d'air par aspiration. L'hydrogène sulfuré, qui, dans le procédé classique, est un des produits primitifs de l'opération, vient réagir sur une partie de sulfocyanate d'ammoniaque pour donner du sulfocarbonate, est décomposé en donnant de l'eau et du soufre. On évite ainsi, outre la perte en sulfocyanate attaqué par l'hydrogène sulfuré, les inconvénients dus à la sublimation du sulfocarbonate qui encombre les tuyaux d'évacuation.

La formule de l'opération est :



Rendement : 77.5.

Le rendement industriel dépasse 61 0/0 ; une seule cristallisation suffit pour obtenir le sel pur ; en outre, les sels ammoniacaux volatils qui se forment toujours en petite quantité étant entraînés par le courant d'air, on peut suivre la marche de la réaction avec le réactif de Nessler, qui précipite en blanc les sels de guanidine. On n'est donc plus exposé à des chauffages trop prolongés qui décomposent le sulfocyanate de guanidine en donnant du mélam et de l'hydromellon.

M. MURAT poursuit l'étude des dérivés de l'o.-méthylcyclohexanol. Il a fait la synthèse du bromure correspondant, par action de PBr_5 sur l'alcool. Liquide instable, bouillant à 118° sous 96 mm. En condensant le bromure d'amylmagnésium avec la o.-méthylcyclohexanone, il a obtenu l'alcool tertiaire, le méthyl₁-amyl₂-cyclohexanol, b. à 134° sous 55 mm. Son carbure éthylénique bout à 108° sous 51 mm. Ce carbure, hydrogéné, donne le méthyl₁-phényl₂-cyclohexanol, b. à 158° sous 55 mm.

MM. Paul SABATIER et A. MAILHE, poursuivant l'étude de l'hydrogénation des composés possédant un ou plusieurs carbonyles dans

leur molécule, ont fait l'hydrogénation d'une dicétone aromatique, le *benzile* $C^6H^5.CO.CO.C^6H^5$. La réaction a été conforme à celle qu'a trouvée Darzens pour les monocétone aromatiques. Dirigées sur du nickel divisé, chauffé à 220° , en même temps qu'un fort courant d'hydrogène, les vapeurs de benzile se sont changées totalement en cristaux blancs, d'odeur agréable, fondant à 52° et constitués par le dibenzyle $C^6H^5CH^2.CH^2C^6H^5$.

Les auteurs ont montré, dans une précédente communication, que la *quinone* se change en *hydroquinone* par l'hydrogène, en présence du nickel divisé. La *paraxyloquinone*, f. à 125° , se transforme, elle aussi, en *hydroxyloquinone*, f. à 213° , quand ses vapeurs sont entraînées par un fort courant d'hydrogène sur du nickel réduit chauffé à 200° . Il y a, en outre, une réaction secondaire qui donne naissance à un liquide assez volatil, le diméthyl-1,4-cyclohexanol, et à des cristaux fondant vers 115° , qui constituent sans doute une *méthylquinite*. L'étude de ce dernier corps est poursuivie.

La *thymoquinone*, f. à 45° , fournit de même par hydrogénation un composé très oxydable fondant à 139° , l'*hydrothymoquinone*, mêlée d'une certaine dose de produits d'hydrogénation.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 26 DÉCEMBRE 1906.

Présidence de M. LAMBLING.

M. VALLÉE a étudié l'action de l'isocyanate de phényle sur quelques phénols en milieu aqueux et à la température du bain-marie. Le phénol et l'o.-nitrophénol se conduisent comme des alcools et donnent les phényluréthanes; le dinitrophénol et le trinitrophénol se conduisent comme des acides et donnent les sels d'aniline; enfin, le tribromophénol donne la phényluréthane correspondante.

Ces expériences concordent avec celles qui ont été décrites antérieurement au sujet des acides minéraux ou organiques: avec les acides minéraux, les acides sulfoniques, l'acide trichloracétique, corps très dissociés en solution aqueuse, M. Vallée avait

obtenu les sels d'aniline correspondants ; avec les acides organiques, corps peu dissociés, il avait obtenu l'anilide correspondant. Ces directions différentes, prises par la réaction, trouvent une explication par la considération des conductibilités électriques de ces corps étudiés en milieu aqueux.

M. BOULEZ décrit une méthode permettant de doser exactement par acétylation le linalol dans les essences. Cette méthode est intéressante, parce que le dosage de cet alcool tertiaire, des plus importants dans la constitution des essences, n'a pu encore être effectué qu'avec une approximation de 30 à 50 0/0. La caractéristique de ce procédé d'éthérification est la dilution du produit à acétyler dans un dissolvant neutre, dans l'espèce, dans l'essence de térébenthine qui jouit peut-être également de propriétés spéciales. Un produit ne réagissant pas est, en tous cas, nécessaire, ainsi que l'ont démontré les expériences.

Si, par exemple, le linalol est dilué dans un autre alcool terpénique, tel le géraniol, alcool primaire qui s'éthérifie intégralement par acétylation, le pourcentage de linalol acétylé n'est pas plus élevé que si le linalol est éthérifié pur.

Il y a donc là un principe susceptible de généralisation pour l'éthérification complète des alcools et principalement des alcools tertiaires qui se laissent très imparfaitement éthérifier. D'autres alcools terpéniques difficilement acétylés seront peut-être dosables par la même méthode ; des essais sont en cours pour le terpinéol.

SÉANCE DU 7 JUIN 1907.

Présidence de M. LAMBLING.

Renouvellement du bureau. — Sont élus :

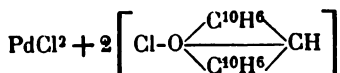
Président, M. GÉRARD ;

Vice-présidents, MM. HÖCHSTETTER et LEMOULT ;

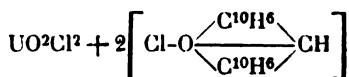
Secrétaire, M. WAHL.

MM. R. FOSSE et L. LESAGE ont préparé de nouveaux sels doubles halogénés, dynaphtopyrylés de palladium et d'uranyle :

Le *chloropalladite de dinaphtopyryle*

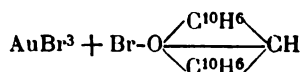


petits cristaux rouge foncé, à reflets verts métalliques.

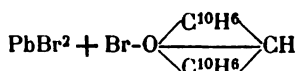
Le chlorure double d'uranyle et de dinaphtopyryle

jolis cristaux rouge d'or, brillants.

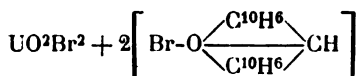
M. L. LESAGE a obtenu la série de sels doubles suivants :

Le bromure double d'or et de dinaphtopyryle

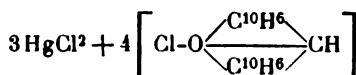
petits cristaux rouge foncé, brillants.

Le bromure de plomb et de dinaphtopyryle

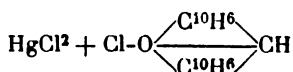
masse rouge brique, formée de petits cristaux visibles au microscope.

Le bromure double d'uranyle et de dinaphtopyryle

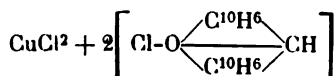
cristaux rouges à reflets dorés.

Les deux chloromercurates de dinaphtopyryle

cristaux rouge vif à reflets dorés, et

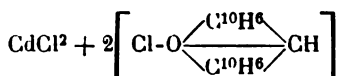


beaux cristaux rouges, brillants.

Le chlorure double de cuivre et de dinaphtopyryle

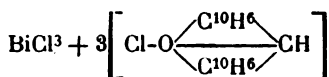
cristaux rouges à reflets verts.

Le chlorure double de cadmium et de dinaphtopyryle



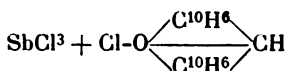
cristaux rouges à reflets verts.

Le chlorure double de bismuth et de dinaphtopyryle



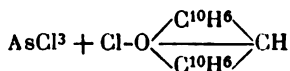
jolis cristaux rouges à reflets verts.

Le chlorure double d'antimoine et de dinaphtopyryle



cristaux rouge vif, à reflets dorés.

Et le chlorure double d'arsenic et de dinaphtopyryle

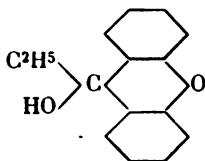


cristaux rouge sombre.

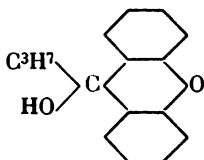
M. A. ROBYN a fait réagir la xanthone sur les bromure d'éthyle et de propyle en présence de sodium en milieu toluénique. Il a obtenu aussi des corps qui possèdent les propriétés des pyranols et qui donnent, en particulier, des sels doubles avec les chlorures et bromures métalliques.

Ces deux nouveaux xanthhydrols ont été préparés avec plus de facilité par la méthode de M. Grignard, au moyen des organo-magnésiens halogénés sur la xanthone.

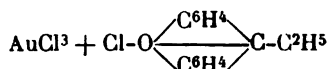
I. Éthyl-xanthhydrol



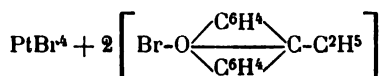
petits cristaux blancs, très altérables. F. 98-100°.

II. *Propyl-xanthydrol*

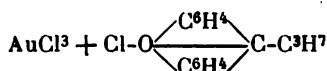
petites aiguilles brillantes, très altérables.

III. *Chloraurate d'éthyl-xanthy*

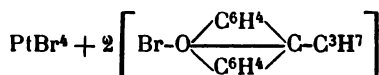
petits cristaux jaune orangé.

IV. *Bromoplatinate d'éthyl-xanthy*

petits cristaux rouge brique.

V. *Chloraurate de propyl-xanthy*

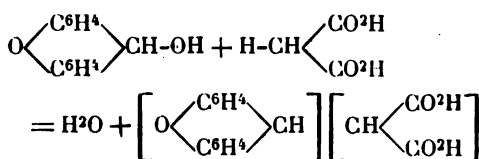
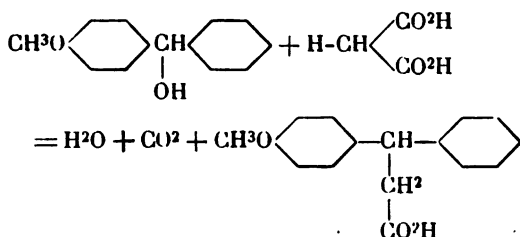
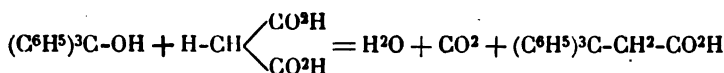
belles écailles rouge corail.

VI. *Bromoplatinate de propyl-xanthy*

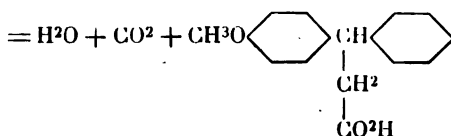
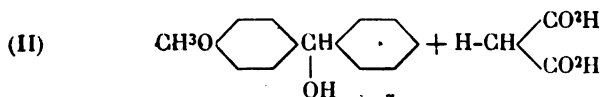
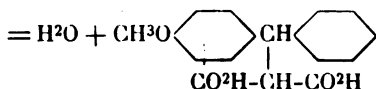
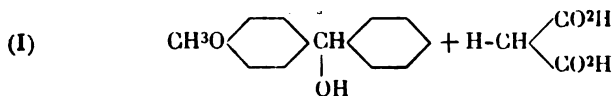
petites paillettes rouge brillant.

M. Fosse, dans de précédentes publications, a établi qu'au contact de l'acide malonique, l'oxydyle de différents carbinols peut être remplacé, dans certains cas, par le radical éthy-

loïque $-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$; dans d'autres cas, par le reste propyldioïque $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$:

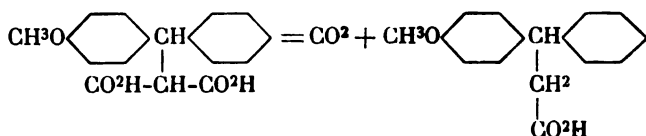


MM. R. FOSSE et L. BAILLON ont étudié l'action de l'acide malonique sur le paraméthoxybenzhydrol. Suivant les conditions de l'expérience, on peut obtenir l'une ou l'autre de ces deux réactions :



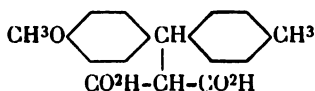
Ces deux transformations s'accompagnent d'une coloration, signe probable de la formation d'un corps intermédiaire instable. Les auteurs étudient la théorie de ces réactions. :

L'*acide paraméthoxydiphényl-β³-isosuccinique* cristallise de l'eau bouillante en aiguilles blanches, brillantes, se décomposant sur le mercure à partir de 178°, en produisant de l'anhydride carbonique et l'*acide paraméthoxydiphényl-β³-propionique*, déjà décrit par M. Fosse :



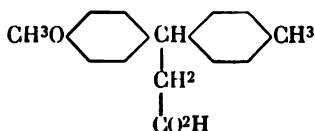
M. L. BAILLON a préparé la nouvelle série d'acides bibasiques et monobasiques qui suivent :

Acide paraméthoxyphényl-paratolyl-β³-isosuccinique



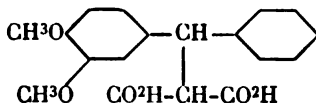
aiguilles blanches se décomposant sur le mercure à partir de 195°, avec perte de CO² et formation de l'acide suivant :

Acide paraméthoxyphényl-paratolyl-β³-propionique

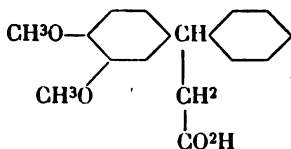


aiguilles brillantes, transparentes. F. 141-142° (n. c.).

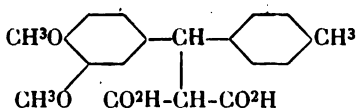
Acide 3.4-diméthoxydiphényl-β³-isosuccinique



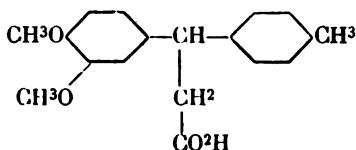
prismes blancs, brillants, fondant en se décomposant à partir de 165° sur le mercure ; il y a dégagement de CO² et formation de l'acide suivant :

Acide 3.4-diméthoxydiphényl-β³-propionique

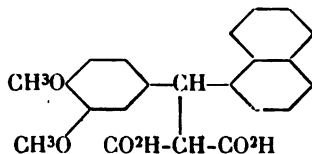
aiguilles brillantes, transparentes. F. 110-111° (n. c.).

Acide 3.4-diméthoxyphényl-paratolyl-β³-isosuccinique

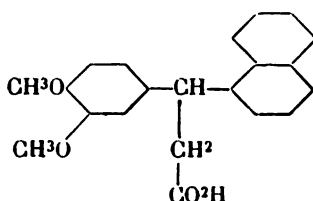
cristaux blancs, opaques, enchevêtrés, fondant en se décomposant sur le mercure à partir de 185°; CO² se dégage et il se forme l'acide suivant :

Acide 3.4-diméthoxyphényl-paratolyl-β³-propionique

cristaux blancs, soyeux. F. 135-136° (n. c.).

Acide 3.4-diméthoxyphényl-α-naphtyl-β³-isosuccinique

cristaux blancs, cotonneux, fondant en se décomposant à partir de 144° sur le mercure; CO² se dégage et il se forme l'acide suivant :

Acide 3.4-diméthoxyphényl- α -naphtyl- β^2 -propionique

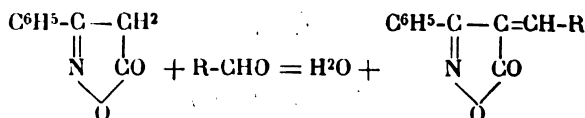
cristaux brillants, transparents. F. 147-148° (n. c.).

La nature de ces acides a été établie par leur titrage et leur analyse, ainsi que par la préparation et l'analyse de leur sel d'argent.

M. L. Baillon continue ces recherches.

M. MEYER, au nom de M. WAHL et au sien, décrit un certain nombre de dérivés de la phénylisoxazolone.

Ce composé possède un groupement méthylénique dont les atomes d'hydrogène sont rendus mobiles, grâce au voisinage du groupe cétonique. Cette mobilité est telle qu'il se condense avec les aldéhydes aromatiques *sans l'addition d'aucun agent de condensation* : il suffit de chauffer les deux corps en solution alcoolique pendant quelque temps pour voir se précipiter le produit de la réaction :

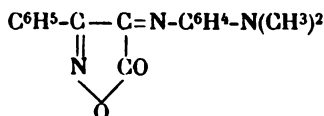


On obtient ainsi des corps colorés, qui deviennent de véritables matières colorantes lorsqu'on introduit dans ce nouveau chromogène des groupements auxochromes.

La condensation a été faite avec les aldéhydes, benzoïque, anisique, pi-jéronylique, salicylique, paraoxybenzoïque, diméthylamido-benzoïque, oxynaphtoïque, cinnamique, le furfurol ; jusqu'ici, les aldéhydes grasses n'ont pas donné de produits définis.

La nitrosodiméthylaniline se condense également avec la phénylisoxazolone pour donner un corps cristallisé en aiguilles noires, solubles dans l'acide acétique en violet et teignant les fibres ani-

males en violet rouge. Sa constitution doit être exprimée par la formule :



Les auteurs continuent ces recherches.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 11 JUILLET 1907.

Présidence de M. GÉRARD, président.

M. LAMBLING communique au nom de M. PIETTRE les résultats d'une série d'expériences relatives à l'action de l'alimentation sur l'excrétion de l'acide urique. Avec des rations très pauvres en purines, l'excrétion des purines est descendue, dans plusieurs séries s'étendant sur un total de 27 jours, à 0^{sr},56 en moyenne par jour, avec des oscillations très médiocres. A ce seuil des purines endogènes, l'alimentation superpose des quantités variables de purines d'origine exogène. Les quantités ont été de 0^{sr},13 environ pour 100 gr. de viande, de 0^{sr},21 pour 100 gr. de ris de veau, de 0^{sr},17 pour 1200 gr. d'asperges, de 0^{sr},18 pour 470 gr. de haricots. Contrairement à ce qu'avance ROSENFELD, l'ingestion d'alcool (150 cc. de cognac par jour pendant 3 jours) a été sans aucun effet sur l'excrétion des purines urinaires.

M. LEMOULT, après avoir indiqué l'intérêt que présente l'étude thermique des amines, particulièrement celle de leur chaleur de combustion, expose les raisons pour lesquelles il a été amené à reprendre ces déterminations qui présentaient des lacunes et avaient été faites par des méthodes différentes.

L'auteur, à l'aide de la bombe calorimétrique à revêtement intérieur de platine (bombe Berthelot), a étudié 18 amines primaires, 10 secondaires et 5 tertiaires, en commençant dans chaque série par les tout premiers termes. Il compare les résultats expéri-

mentaux aux résultats théoriques, c'est-à-dire à ceux que donne la formule qu'il a établie :

$$102x + \frac{55}{2}y + 16,5m - 10a$$

pour les composés $C^xH^y - a(Az^mH^a)$ a étant le nombre d'atomes d'hydrogène fixés à l'azote. Dans chaque série les premiers termes ont une chaleur de combustion effective supérieure à la valeur théorique, mais cet écart ne tarde pas à diminuer; puis, pour le 4^e ou 5^e terme à disparaître à peu près complètement. Quant à l'écart originel, il s'élève à 22^{Cal},1 pour la méthylamine, 15^{Cal},2 pour la diméthylamine et à 10^{Cal},8 pour la triméthylamine.

Or, pour l'ammoniac, cet écart est de 26^{Cal},7 et si on ne pouvait pas s'attendre à le voir disparaître brusquement en passant de AzH^3 à $AzH^2(CH^3)$, on devait s'attendre à le voir s'atténuer au fur et à mesure que l'amine envisagée s'éloigne davantage de l'ammoniac par l'accumulation dans la molécule des groupes hydrocarbonés; c'est ce qui a lieu.

L'accord entre l'expérience et la théorie se fait au prix d'une légère exception à la loi de l'homologie au carbone qui n'est pas tout à fait exacte pour les premiers termes et le devient à partir du 4^e ou 5^e.

L'homologie à l'azote (augmentation de 167 cal. quand un groupe CH^3 remplace un H fixé à l'azote) se vérifie dans les séries en question.

A signaler également la concordance que présentent les résultats expérimentaux relatifs aux quatre butylamines primaires qui donnent les valeurs

713,2 712 714 716,3 (Théorie : 707).

On sait que quand un carbure C^xH^y n'est pas saturé, éthylnique p. ex., sa chaleur de combustion n'est pas seulement $102x + \frac{55}{2}y$, mais cette quantité augmentée d'une surcharge de 28 Cal. Il en est de même pour l'allylamine qui a donné expérimentalement 526^{Cal},8, alors que la valeur calculée avec cette surcharge est 523 Cal.; c'est là sans doute un fait général qui permettra, étant donnée la chaleur de combustion d'une amine, de dire si elle est ou non saturée.

Il faut signaler encore les résultats relatifs à l'aniline; deux séries de mesures ont conduit l'auteur à accepter la valeur 815^{Cal},3, alors que M. PETIT (*Ann. ch. ph.* 6^e, t. 18, p. 149) a donné 818^{Cal},5

et que M. THOMSEN propose une valeur notablement différente ; $829^{\text{Cal}},9$ (liq) ; il semble que la question soit tranchée en faveur de la moyenne des deux premières valeurs : $816^{\text{Cal}},9$.

De ses expériences, l'auteur déduit ce qu'il appelle la « chaleur d'amination » (phénomène thermique qui accompagne l'apparition de la fonction amine) et la compare à la « chaleur d'hydroxylation » pour en déduire des différences inattendues entre amines et alcools.

M. BOULEZ signale qu'il a poursuivi l'étude de sa méthode d'éthérification des alcools terpéniques tertiaires, tels que le linalol et le terpinéol, et revient sur le principe de sa méthode ; la dilution des alcools à éthérifier dans un diluant ne réagissant pas à l'éthérification, comme les hydrocarbures quelle que soit la série à laquelle ils appartiennent. Ceux qui paraissent convenir le mieux sont ceux dont le point d'ébullition se trouve à partir de 130° ; au-dessous la réaction est moins complète ou plus lente. Le principe paraît s'appliquer d'une manière générale aux alcools et acides divers.

M. BOULEZ indique qu'il a fait varier dans ses essais les proportions relatives d'alcool, d'anhydride acide et du diluant d'un grand nombre de manières, soit qu'il ait conservé la concentration primitive de 17 0/0 environ de l'alcool dans le diluant, en diminuant très fortement la quantité d'anhydride et dans ce cas la durée de l'éthérification est très longue ; mais il est à remarquer, une fois de plus, que l'alcool et l'éther formé résistent bien ; soit qu'il ait, au contraire, diminué notablement la quantité d'alcool pour arriver à 5 0/0 et même moins d'alcool dans le diluant. L'éthérification se fait très bien et même mieux qu'avec la concentration primitive et la résistance de l'alcool et des éthers est d'une plus longue durée.

M. BOULEZ mentionne aussi que la manière de calculer qu'il avait donnée est entachée d'erreur. Celle-ci consistait, dans le cas où le diluant est le térébenthène, à diminuer la faible quantité d'alcali absorbée par le térébenthène acétylé de celle trouvée à la saponification du mélange. Il s'était dit que le seul facteur connu étant cet indice de saponification du térébenthène puisqu'il avait été déterminé préalablement par expérience, il fallait d'abord le déduire de la quantité d'alcali total, et que de plus la nature du composé formé par l'action de l'anhydride acétique sur le térébenthène n'étant pas connu (est-ce un produit d'addition ou comment est fixé l'acétylé ?), on ne pouvait le calculer comme pour celui fixé

sur l'alcool ou sa valeur est indiscutable ; de plus, par cette façon inexacte de compter, pour une durée d'acétylation de trois heures, cependant, il trouvait pour un linalol considéré comme pur ($\alpha^p = -13^{\circ},30$. P. Eb. 84 à 86° à 12 mm) 100 0/0 d'alcool. Cela le confirmait dans sa manière erronée de calculer, alors que, pour la suite des calculs, il tenait compte de l'acétyle fixé pour remonter à l'essence primitive. C'est ce mode de calcul qui fit qu'il trouvait des nombres supérieurs à 100 pour le terpinéol et que, comme il le disait dans sa communication première, il devait pour cet alcool modifier légèrement les conditions de l'expérience. Cette modification consistait à employer comme diluant du méta-xylène et les résultats alors étaient parfaits. Au lieu d'attribuer ces différences à la manière inexacte de calculer, il les imputait à une action plus favorable et particulière du térébenthène, mais par la méthode de M. BOULEZ le terpinéol s'éthérifie plus rapidement que le linalol. Cependant il faut remarquer qu'avec le térébenthène, même pour le linalol, l'éthérification se fait plus promptement qu'avec le méta-xylène.

Cette erreur de calcul a été relevée ces jours-ci dans une publication privée très répandue pourtant. Mais d'autre part les auteurs, tout en faisant dans le texte de leur compte rendu des réserves sur l'exactitude absolue de la méthode pour le linalol, la confirme absolument pour le terpinéol. C'est ainsi que dans les tableaux qui résument leurs essais de contrôle, ils indiquent 99,80 0/0 trouvée pour le terpinéol, mais seulement 93 0/0 pour le linalol. Quand on songe, que, pour ces alcools, on n'arrivait à les doser qu'avec une approximation ridiculement insuffisante, on peut pour le linalol même, avec les résultats reconnus par d'autres et obtenus par la méthode BOULEZ, avoir une satisfaction relative et au moins momentanée puisqu'on parvient déjà à les doser et avec une approximation qu'on peut qualifier de suffisante, étant donnée l'impuissance dans laquelle on était jusqu'à présent.

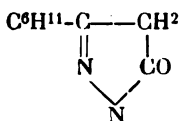
M. BOULEZ signale encore quelques particularités remarquées dans l'application de sa méthode. Entre autres, quand le temps d'éthérification dépasse une certaine durée, si au lieu de laver au carbonate de soude d'abord, de rincer à l'eau distillée plusieurs fois ensuite, on se contente, après avoir décomposé l'excès d'anhydride et séparé le mélange acétylé, de faire un simple lavage à l'eau distillée, les chiffres trouvés à la saponification, après neutralisation préalable de l'excès d'acide sont plus forts que ceux obtenus de la première manière. Ces chiffres peuvent même dépasser les 100 0/0.

Les lavages répétés décomposent-ils les éthers formés ou certains éthers?

En variant les concentrations et les proportions, la résistance du linalol a pu être augmentée considérablement, c'est ce qui lui fait suspecter aussi la pureté du produit quand il ne trouve pas 100 0/0. Enfin il conclut que le principe de sa méthode se vérifie comme juste et qu'elle peut rendre, dans les cas particuliers de dosage du linalol et du terpinéol, de réels services.

M. WAHL ayant eu connaissance d'un travail de MM. ZELINSKY et SCHWEDOFF relatif à l'hexahydrobenzoylacétate d'éthyle et paru dans le fascicule des *Berichte* qui lui est parvenu ce jour, se voit obligé de communiquer les résultats encore incomplets d'un travail commencé avec M. MEYER sur ce même sujet.

Les éthers hexahydrobenzoïques se condensent avec les éthers acétiques correspondants sous l'influence de Na au B.M., le produit traité à la manière habituelle fournit une faible quantité des éthers β -cétoniques cherchés. Ils ont obtenu ainsi l'*hexahydrobenzoylacétate d'éthyle*, Eb. 140-143° sous 15 mm., et l'*hexahydrobenzoylacétate de méthyle*, Eb. 140-143° sous 23 mm., qui ont été caractérisés par le produit de l'action de l'hydrate d'hydrazine en milieu hydroalcoolique qui fournit la *3-cyclohexyl-pyrazolone-5*



cristallisé en feuillets blancs, f. à 244-245°.

Les éthers hexahydrobenzoylacétiques agités avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre fournissent des sels de cuivre bien cristallisés.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 21 JUIN 1907.

Présidence de M. Ville, vice-président.

MM. J. TARBOURIECH et J. HARDY ont retiré de la matière grasse de l'*Echinophora spinosa* L. une phytostérine fondant à 148°. Ce

produit donne avec une grande netteté les réactions de Liebermann, de Hesse, de Salkowsky et de Tschugraeff. Les auteurs ont préparé les éthers acétique, F. 124-125°; propionique, 109-110°; benzoïque, F. 145°.

La phytostérine de l'*Echinophora spinosa* est soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'alcool froid, soluble dans la plupart des dissolvants organiques, l'acétone exceptée.

Les auteurs pensent que par son point de fusion relativement élevé, la découverte de cette phytostérine apportera un argument important en faveur de l'hypothèse de la pluralité des alcools phytostériques.

MM. E. BAUD et A. ASTRUC ont mesuré thermiquement l'acidité des fonctions hydroxyles des acides arsénique, monométhylarsinique et diméthylarsinique ou cacodylique.

Ils ont obtenu successivement : 1° pour les trois fonctions de l'acide arsénique : $+57^{\text{cal}},15$; $+45^{\text{cal}},87$ et $+40^{\text{cal}},76$ (moyenne : $47,93$);

2° Pour les deux fonctions de l'acide monométhylarsinique : $+46^{\text{cal}},37$ et $+43^{\text{cal}},04$ (moyenne : $44^{\text{cal}},70$);

3° Pour l'acide cacodylique : $41^{\text{cal}},72$.

L'acidité moyenne de l'acide arsénique est diminuée de $3^{\text{cal}},23$ par l'introduction d'un groupe CH_3 et l'acidité de l'acide monométhylarsinique est encore diminuée d'une quantité à peu près égale par la fixation d'un deuxième groupe CH_3 . Ces nombres sont d'accord avec la règle proposée par M. de Forcrand pour l'acidité des alcools. (*C. R.*, t. 130, p. 1758; 1900).

M. J. VILLE expose quelques observations et quelques recherches qui montrent que la réaction colorée de Pettenkofer, coloration violet pourpre donnée par les acides biliaires, en présence de l'acide sulfurique et d'une trace de sucre de canne, est due non à du furfurol formé dans ces conditions, comme l'a avancé Mylius, mais bien aux produits provenant de l'hydrolyse du sucre de canne et tout particulièrement au fructose.

M. MASSOL rappelle que M. Maumené (1) a signalé, en 1884, la présence du manganèse normal dans les vins blancs et rouges. Sur 31 échant. analysés, 1 seul n'en contenait pas; les autres ont donné de $0^{\text{mgr}},1$: 2^{mgr} . par litre. Seuls, des vins rouges de Graves, récolte 1885, recueillis dans la région de la Romanèche

(1) MAUMENÉ, *C. R.*, t. 98, p. 1056.

(riche en manganèse) lui avaient donné des doses plus élevées : jusqu'à 5 et 7 milligr. par litre.

Depuis lors, l'on a signalé l'emploi du bioxyde de manganèse et du permanganate de potassium pour décolorer les vins rouges ou rosés, mais les doses employées sont considérables et ne peuvent laisser aucun doute dans l'esprit de l'expert; ainsi M. Hugouneng (1) a trouvé jusqu'à 590 milligr. de MnO par litre.

Mais, plus récemment, l'on a préconisé l'emploi du permanganate pour désulfiter les moûts et mistelles mutés à l'acide sulfureux; ce qui exige des doses beaucoup moindres. Il était donc nécessaire de déterminer expérimentalement la proportion de manganèse qui peut se trouver normalement dans les moûts non fermentés mutés à l'alcool (mistelles).

J'ai été aussi amené à analyser quelques échantillons d'origine certaine :

1.	Muscato de Frontignan, vieux....	néant
2.	— — 1905.....	1 ^{mgr} 5
3.	Mistelle rosée d'Algérie 1906.....	néant
4.	— rosée d'Algérie 1906.....	0 ^{mgr} 8
5.	— rosée d'Espagne 1906.....	0 ^{mgr} 2
6.	— rouge d'Algérie 1905.....	0 ^{mgr} 2
7.	— rouge d'Algérie 1906.....	néant
8.	— rouge d'Espagne 1906.	0 ^{mgr} 5
9.	— rouge des Pyrénées-Orientales..	néant
10.	— noire d'Espagne 1906.....	0 ^{mgr} 4
11.	— noire d'Espagne 1906.....	1 ^{mgr} .

Tous les résultats obtenus concordent avec ceux de Maumené, et montrent que les mistelles (moûts non fermentés mutés à l'alcool) ne renferment pas des proportions de manganèse supérieures à celles que l'on peut trouver dans les vins ayant subi la fermentation alcoolique.

Il y a lieu de noter aussi que la richesse en manganèse n'est nullement en relation avec l'intensité de la coloration; le muscato de Frontignan (1905), préparé avec des cépages blancs, est plus riche que les mistelles noires obtenues avec des cépages rouges très riches en matière colorante. L'influence du terrain paraît être *dominante*, ce qui concorde encore avec l'observation de Maumené sur les vins provenant de la région de la Romanèche, riche en mines de manganèse.

(1) HUGOUNENG, *J. pharm. chim.*, 1^{er} avril 1898.

Société chimique de Paris. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 15 OCTOBRE 1906.

Conférence de M. A. HALLER, membre de l'Institut.

M. HALLER a bien voulu réserver à la nouvelle section marseillaise de la *Société chimique* la primeur de ses recherches sur « l'analyse des matières grasses ». La nouvelle méthode repose, comme on sait, sur l'*alcoololyse* des glycérides, c'est-à-dire sur leur dédoublement par l'alcool absolu (méthanol ou éthanol notamment), en présence d'une petite quantité d'HCl, en glycérine et éthers-sels de l'alcool. Le mélange des éthers-sels est ensuite soumis à la distillation fractionnée dans le vide.

Quelques-uns des résultats annoncés par M. Haller ont été publiés depuis dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*.

SÉANCE DU 4 DÉCEMBRE 1906.

Conférence de M. F. CHANCEL, sur l'état actuel de l'industrie électrochimique en France.

La conférence de M. CHANCEL sera publiée dans le *Moniteur scientifique* Quesneville.

SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1907.

Conférence de M. BERG, sur la fixation de l'azote et les nouveaux engrais synthétiques.

SÉANCE DU 18 MARS 1907.

M. LE TRÉSORIER fait connaître l'état des recettes et des dépenses pour l'année 1906.

Au 1^{er} janvier 1907, l'encaisse était de 210 fr. 35.

Les comptes sont approuvés.

La Section a reçu de ses bienfaiteurs habituels, auxquels des remerciements seront adressés, les souscriptions suivantes :

Société des raffineries de Saint-Louis.....	100 fr.
M. Maurice Desbief.....	100
MM. Mante et C ^{ie}	250

M. Descudé montre comment il est parvenu à préparer commodément, et avec un très bon rendement, une série nouvelle d'éthers-oxydes biméthyléniques, de formule générale : $R-O-CH^2-O-CH^2-O-R$, dont il n'avait pu jusqu'ici isoler que les deux premiers termes. Le point de départ est toujours le même : l'oxyde de méthyle bichloré symétrique que l'on fait agir sur l'alcoolate correspondant, en évitant un excès notable d'alcool. A cet effet, l'alcoolate est préparé au sein d'un dissolvant neutre en grand excès (benzène pour les termes inférieurs, toluène ensuite), et le bichlorure d'oxyde de méthyle est ensuite ajouté avec précaution, peu à peu, en maintenant la masse aux environs de l'ébullition. La rectification, après reprise par le moins d'eau possible et lavage, est très facile et a conduit l'auteur aux éthers méthylrique, éthylique, isopropylrique, propylrique, isobutylrique (primaire), butylrique (normal), isoamylrique (de fermentation).

Les points d'ébullition de ces composés sont supérieurs à ceux des méthylals correspondants d'une quantité très sensiblement égale à la différence des points d'ébullition de ces méthylals et des éthers-oxydes simples de la même série. L'accroissement qui résulte de l'introduction du groupement $-O-CH^2-$ dans la molécule est d'environ :

Dans la série méthylrique.....	64
Dans la série éthylique.....	53

et diminue ainsi régulièrement, mais d'une quantité de plus en plus faible à mesure que l'on s'élève dans la série.

M. BERG donne la description des divers composés qu'il a obtenus dans l'étude de l'élatérine : diacétylélatérine, oxime, élatéridine, acide élatérique et ses principaux sels.

SÉANCE DU 20 JUIN 1907.

M. BERG décrit une nouvelle méthode d'attaque des alliages d'étain ou d'antimoine en vue de leur analyse.

La méthode consiste à fondre les alliages avec un mélange de carbonate de soude et de soufre. L'étain et l'antimoine se convertissent en sulfo-sels solubles ; les autres métaux restent à l'état de sulfures insolubles. Elle est particulièrement commode pour les alliages de plomb et d'étain ou de plomb et d'antimoine, et permet de reconnaître et doser de faibles quantités de plomb dans l'étain.

MM. RIVALS et BIMAR communiquent le résultat de recherches en cours sur une huile nouvelle extraite d'une graine provenant du Tonkin. Cette graine ressemble à de l'avoine et M. le docteur Heckel en fera la détermination botanique dès qu'il aura reçu des échantillons plus complets de cette nouvelle espèce. Certaines de ces graines sont intérieurement violettes, de sorte que l'huile est fortement colorée ; mais un simple passage sur noir suffit à l'éclaircir presque entièrement.

Le rendement de la graine en huile est de 35.5 0/0 ; les tourteaux renferment 6.7 0/0 d'azote, 2 0/0 de P^2O^5 , 1.3 0/0 de K^2O et de notables quantités de manganèse. Ils auraient donc une réelle valeur comme engrais.

La graine existe, paraît-il, en grande abondance et un arrivage inassif permettra prochainement de tenter des essais industriels.

L'huile présente de grandes analogies avec l'huile de ricin et se prêterait vraisemblablement aux mêmes usages.

Densité : 0.940.

Indice de réfraction à 15° : 1.48.

Très visqueuse, très soluble dans l'alcool.

Acidité : 2 0/0 en acide oléique.

Insaponifiable : 2.7 0/0.

Indice de saponification : 178.

Indice d'iode des acides : 123.

Indice d'acétylène : 136.

On voit donc que l'on a affaire à un acide oxydé dont le poids moléculaire est voisin de celui de l'acide ricinoléique, mais l'indice d'iode est beaucoup plus élevé.

Des essais d'analyse immédiate, soit par cristallisation des acides ou des sels de baryum, ou encore de distillations fraction-

nées des éthers méthyliques, après alcoololyse, n'ont encore donné que des résultats très imparfaits. Ces recherches seront continuées.

M. GASTINE décrit deux méthodes d'examen microscopique des farines qui lui ont permis de rechercher dans les farines de froment ou leurs dérivés, les farines de riz et de maïs.

M. MORRESSIER indique, à propos de la communication de M. Gastine, un procédé très simple et très sûr qui lui a permis de rechercher et de doser assez exactement de la semoule de riz dans de la semoule de blé.

Ce procédé consiste à examiner *séparément* 100 particules de semoule écrasées chacune dans une goutte d'eau sur une lame porte-objet. Un examen microscopique à un grossissement de 150 d. sans couvre-objet indique rapidement si on a affaire à du riz ou à du blé, car les différences d'aspect des grains d'amidon de ces deux graines sont très nettes quand on les examine séparément. Le nombre de particules de riz trouvées dans 100 particules de semoule indique la proportion centésimale de semoule de riz contenue dans le produit analysé. Une heure suffit pour ce dosage.

Dans le cas où une semoule contient des fragments d'autres graines ajoutées frauduleusement ou provenant d'un défaut de criblage du blé, leur caractérisation au microscope est considérablement facilitée par le fait que tous les grains d'amidon d'une préparation proviennent d'une seule graine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 130. — Sur l'hydrolyse des sels (1); par M. A. ROSENSTIEHL.

En 1870 (2), me basant sur les données thermiques prises dans les travaux de Perçon et de Bussy et Buignet, j'ai montré qu'un corps en dissolution se comporte comme s'il était à l'état de va-

(1) Voir *Comptes rendus*, t. 144, p. 1284; 10 juin 1907.

(2) Sur la nature de la force motrice qui produit les phénomènes d'endomose (*C. R.*, t. 70, p. 617; 1870).

peurs dans le milieu qui lui sert de dissolvant, et j'ai conclu que la pression osmotique était la conséquence logique de ce pouvoir expansif des molécules en dissolution, pouvoir expansif analogue à la force élastique des vapeurs, car, dans les deux cas, il y a transformation d'une quantité équivalente de chaleur en travail mécanique.

Déjà auparavant, Henri Sainte-Claire Deville (1), se basant sur ses expériences sur la *dissociation* et sur celles de Graham sur la *diffusion*, avait admis que, par la dilution, la molécule dissoute pouvait être *dissociée*.

Mais, en faisant ce rapprochement entre les travaux de Graham et les siens propres, il a confondu la « dissociation » avec ce que nous appelons aujourd'hui « hydrolyse ». Car, en effet, les exemples cités par lui sont des cas d'hydrolyse ; cependant, il y a une analogie entre les résultats des deux formes de séparation.

L'idée de dissociation s'applique aux cas où la molécule occupe à l'état de vapeur un volume double de celui qui se déduit de la théorie atomique, tandis que l'hydrolyse correspond à la *disso-lution* dont la pression osmotique est double de celle qui se déduit des lois de van t'Hoff :

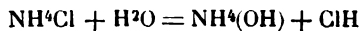
« Les solutions qui, à la même température, exercent la même pression osmotique, contiennent, dans le même volume, le même nombre de molécules dissoutes. »

Dans les deux cas, 1 molécule en produit 2.

Dans le premier cas, on a :



Dans le second cas, on a :



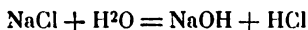
Dans le premier cas, l'eau est exclue ;

Dans le deuxième, elle est présente et intervient chimiquement, rapprochements qui montrent à la fois la différence et les analogies qui existent entre les idées représentées par les mots de « dissociation » et d' « hydrolyse ».

Pouvons-nous admettre qu'un sel en solution étendue se trouve décomposé en acide et en base, par intervention chimique d'une

(1) Henri Sainte-Claire DEVILLE. *Leçons de chimie*, p. 262 et suivantes ; 1864.

molécule de dissolvant? Qu'une molécule de chlorure de sodium se trouve séparée en soude et en acide chlorhydrique?



La preuve directe ne peut pas en être donnée.

Mais les faits chimiques sont assez nombreux pour permettre de conclure qu'il y a réellement hydrolyse, et cela avec une si grande probabilité, qu'il faudrait plutôt démontrer le contraire. Et s'il était prouvé expérimentalement qu'un sel, tel que le chlorure de sodium, n'est pas hydrolysé en solution aqueuse, le fait serait tellement anormal qu'il serait digne de la plus grande attention. Ce sont là les conclusions générales qui se dégageront du présent travail.

Les discussions qui ont eu lieu, il y a une dizaine d'années, sur la constitution des fuchsines, ont motivé les travaux d'un intérêt plus général, qui ont mis en relief les faits qui vont être invoqués.

M. Tortelli (1) avait constaté que le chlore des fuchsines peut être précipité complètement par le nitrate d'argent, en solution alcoolique et en solution aqueuse. De ce fait, il a conclu que le chlore y est combiné à l'azote et non au carbone du méthane, et que les fuchsines sont des *sels* et non des *éthers*. Il avait admis la définition des éthers telle qu'elle est énoncée dans Gerhardt (2), définition qui correspond bien aux idées générales actuellement encore admises :

« Les éthers composés ne présentent pas, dans les circonstances ordinaires, les réactions propres aux acides dont ils renferment les radicaux. »

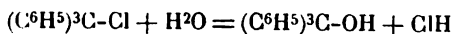
C'est qu'effectivement les éthers ne réagissent qu'après avoir subi l'influence d'une molécule d'eau, qui les décompose en acide et alcool ; une fois l'acide mis en liberté, la double décomposition, selon les lois de Berthollet, a lieu ; les éthers réagissent alors comme les sels ; *mais la double décomposition n'a lieu qu'après hydrolyse*. Elle n'a pas lieu tant que la molécule de l'éther est intacte. Et c'est sur ce fait fondamental que va se baser toute la discussion.

Tortelli admet que cette absence de réaction est caractéristique des éthers. Et c'est là qu'est l'erreur : il y a des corps qui sont

(1) TORTELLI. *Gazz. chim. ital.*, t. 25, 2^e partie ; 1895. — *D. ch. G.*, t. 26, p. 1702-1704.

(2) GERHARDT. *Chimie organique*, p. 681.

incontestablement des éthers et qui réagissent en présence de l'eau instantanément avec le nitrate d'argent. Tel est le chlorure de triphénylméthane



A l'autre extrémité de l'échelle, il y a les éthers qui s'hydrolysent lentement. Tel est l'iodure de méthyle, dont les 6 millièmes s'hydrolysent à froid en solution aqueuse en 43 heures (1) !

Mais si on opère en présence de nitrate d'argent, la réaction est bien autrement rapide, et l'acide iodhydrique mis en liberté se trouve éliminé à mesure à l'état d'iodure d'argent insoluble, de sorte qu'en 43 heures les 96 0/0 sont hydrolysés.

Tout cela est conforme aux lois de l'hydrolyse.

Le point intéressant dans cette double décomposition, c'est l'ordre dans lequel se passent les réactions.

En solution aqueuse, à froid, l'iodure de méthyle et le nitrate d'argent ne réagissent pas entre eux. Il ne se forme pas de nitrate de méthyle.

Dès le début, l'eau intervient chimiquement, et le liquide renferme une quantité d'acide nitrique libre équivalente à celle de l'iodure d'argent précipité.

La formation d'acide iodhydrique précède donc la double décomposition avec le nitrate d'argent.

Ce fait a été soigneusement établi par de nombreux dosages (*loc. cit.*, p. 964-966).

Entre le chlorure de triphénylméthane et l'iodure de méthyle, qui sont tous les deux des éthers, la différence de leur manière de réagir ne réside que dans la vitesse avec laquelle se fait l'hydrolyse. Rapide pour le premier, elle est lente pour le second.

D'après les idées admises sur les réactions des éthers, serait-on autorisé à dire que le chlorure de triphénylméthane est un sel ? Évidemment non ; le caractère commun de tous les éthers, c'est que le radical électronégatif est uni directement au carbone, et c'est le seul.

La vitesse de réaction, qui, pour le chlorure de triphénylméthane, est comparable à celle du chlorure de sodium, établit l'analogie entre l'éther et ce sel. Sous ce rapport, ils sont comparables ; il y a là l'exemple d'un éther qui se comporte comme un sel.

D'autre part, il y a des sels qui, en dissolution, se compor-

(1) Différence entre éthers et sels (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 955 et 965).

tent comme l'iodure de méthyle, c'est-à-dire comme un éther. La double décomposition caractéristique de l'acide, qui fait partie de leur molécule, ne se produit qu'avec une grande lenteur.

L'exemple le plus anciennement connu, c'est l'acéto-chlorure ferrique de A. Scheurer-Kestner (1) : il faut chauffer le mélange de ce sel avec le nitrate d'argent en solution aqueuse pendant 12 heures, à 50° C, pour avoir une précipitation complète.

Il y a ensuite toute la série des sulfates de chrome, du sulfate double de chrome et de potasse de M. Recoura (2), dont la solution ne réagit avec le chlorure de baryum qu'avec le concours des agents hydrolysants : chaleur, temps, acidité, dilution, etc.

Enfin, j'ajoute à cette liste les iodométhylates du triaminotriphénylméthane (3) ; le nitrate d'argent ne produit dans leur solution aqueuse qu'une précipitation incomplète.

La double décomposition caractéristique des iodures n'est complète que dans un milieu acidifié par l'acide nitrique et elle est accélérée par le chauffage de la dissolution (*loc. cit.*, p. 956).

Il résulte du rapprochement de tous ces faits que la réaction, d'après les lois de Berthollet, n'a lieu, pour les éthers et pour les sels qui ont été cités, qu'après l'action des agents hydrolysants.

L'hydrolyse préalable est nécessaire pour que la double décomposition puisse avoir lieu aussi bien avec les éthers qu'avec les sels ; inversement, la double décomposition, si elle a lieu, indique qu'il y a eu hydrolyse.

Dans tous ces composés, qui résultent de l'action d'un acide sur un alcool ou sur un oxyde métallique avec élimination d'une molécule d'eau, on distingue deux types extrêmes : ceux qui s'hydrolysent lentement, les *bradolytes* ; ceux qui s'hydrolysent rapidement, les *sténolytes*. On trouvera ces deux types extrêmes aussi bien parmi les éthers que parmi les sels.

Le petit tableau résume la situation et montre les exemples typiques.

	Bradolytes.	Sténolytes.
Ethers.....	Iodure de méthyle	Chlorure de triphénylméthane
Sels.....	Acéto chlorure de fer	Chlorure de sodium

Puisqu'il y a des éthers et des sels bradolytes ; puisqu'il y a des éthers sténolytes, il doit y avoir aussi des sels sténolytes.

(1) A. SCHEURER-KESTNER. *Bull. Soc. chim.*, 1863 ; p. 343 et 344. — *Ann. chim. et phys.*, 3^e série, t. 68, p. 475.

(2) RECOURA. *Bull. Soc. chim.*, t. 7, p. 200, et t. 9, p. 586.

(3) Hydrolyse des fuchsines (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 1304 ; 1896).

On arrive ainsi à considérer comme sténolytes la plupart des sels, c'est-à-dire tous ceux qui font instantanément la double décomposition avec le réactif de leur acide. Et nous sommes amenés à envisager leur solution étendue comme renfermant à la fois quantités équivalentes d'acide et de base séparés par l'action chimique d'une molécule d'eau.

L'hydrolyse des sels se présentant ainsi comme conséquence logique de l'existence d'éthers et de sels bradolytes, il y a lieu d'examiner si cette conclusion est ou n'est pas en désaccord avec les faits connus.

Parmi les sels sténolytes, on peut distinguer deux cas :

1° Ceux dont soit l'acide ou la base sont insolubles dans l'eau ;

2° Ceux dont l'acide ou la base sont solubles, tout au moins à l'état de dilution nécessaire à l'hydrolyse.

I. — *Sels dont soit l'acide ou la base sont insolubles dans l'eau.*

Il y a deux cas à distinguer :

a) La solution d'un grand nombre de sels, limpide, quand elle est concentrée, se trouble par la dilution, abandonnant à l'état insoluble, soit la base, soit l'acide, soit un sel basique. Ici l'hydrolyse est évidente.

b) D'autres ne se troublent pas ; mais l'hydrolyse se révèle par le procédé de Graham, la *diffusion*.

Ce sont des sels dont la base ou l'acide peuvent, en se polymérisant d'après Grimaux, prendre l'état colloïdal. Dans cet état, ils ne traversent pas la membrane du dialyseur, tandis que la partie restée soluble, acide ou base, passe à travers la membrane, attestant ainsi la séparation réelle, en acide et en base, de sels dont la solution n'est pas troublée par la dilution. Dans ce cas se trouvent les sels de sesquioxyde, les silicates, etc.

Je rappelle que la séparation des acides et des bases n'est pas due à l'influence de la membrane du dialyseur, comme on pourrait l'admettre d'après Dutrochet, mais uniquement à la force expansive des molécules en dissolution, force analogue à celle des gaz et des vapeurs (1).

II. — *Sels dont l'acide et la base sont solubles tout au moins à l'état de dilution favorable à l'hydrolyse.*

Nous possédons moins de données pour les sels de cette caté-

(1) C. R., t. 70, p. 617.

gorie. Cependant, là encore, il y a des faits bien constatés que nous pouvons invoquer.

L'hydrolyse a été directement prouvée pour trois matières colorantes qui sont des chlorhydrates (1), savoir : le *violet cristallisé* (chlorhydrate de l'hexaméthyltriaminotriphénylcarbinol), le *vert malachite* (chlorhydrate du tétraméthyldiaminotriphénylcarbinol) et le *bleu méthylène* (chlorhydrate de la tétraméthylthionine).

L'hydrolyse de ces trois matières colorantes a été étudiée et mise hors de doute à l'occasion de mesures de conductibilité électrique, effectuées par M. Miolati (2) dans le but de démontrer que ces matières colorantes sont des sels et non des éthers. J'ai montré que les conductibilités mesurées par lui sont dues à l'hydrolyse partielle de ces matières colorantes.

L'étude de ces hydrolyses constitue un argument de premier ordre dans le sujet qui est étudié ici.

Elle prouve que l'eau dédouble ces chlorhydrates en base et en acide libres, qui coexistent dans la dissolution, sans qu'aucun signe extérieur puisse faire soupçonner cette hydrolyse.

La réaction qui permet de reconnaître la présence du carbinol non combiné a été étudiée et décrite en détail (3).

On ajoute de l'iodure de méthyle en solution aqueuse et à froid à la dissolution étendue de la matière colorante.

L'hydrolyse lente de l'iodure de méthyle laisse à ce corps le temps de se combiner au carbinol pour former un iodométhylate, qui, par l'oxyde d'argent, à froid, peut être transformé quantitativement en une base ammoniée qui peut être dosée avec une grande précision.

La quantité formée en a donc été déterminée à chaque expérience, de même qu'on a déterminé la quantité d'acide chlorhydrique mise en liberté, ainsi que la quantité d'iodure de méthyle qui s'hydrolyse pendant la durée de l'expérience.

L'existence simultanée des trois corps : matière colorante non hydrolysée, dérivé iodoammonié et acide chlorhydrique libre formé, est hors de doute, pour la dissolution étendue des trois chlorhydrates dont l'hydrolyse a été mesurée.

Il reste à savoir si l'hydrolyse précède la méthylation ou si elle en est une conséquence.

(1) Hydrolyse des fuchsines (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 1299-1313).

(2) MIOLATI. *Gazz. chim. ital.*, t. 25, 2^e partie. — *D. ch. G.*, t. 28, p. 1696.

(3) Hydrolyse des fuchsines (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 1302).

C'est là le point délicat de la démonstration, et celle-là a été donnée de la façon la plus complète pour le violet cristallisé ; car celui-ci possède une propriété favorisant cette démonstration et dont on ne trouverait peut-être pas facilement un deuxième exemple.

L'hydrolyse précède la méthylation.

Représentant par A le groupe $[C^6H^4N(CH^3)^2]$, le violet en question est $A^3 \equiv C-Cl$. Il renferme trois fois le groupe A fortement basique. Si le groupe A fixe CH^3I pour former l'iodométhylate, ce groupe devient chimiquement neutre et fonctionne comme C^6H^5 ; alors l'ensemble $(ICH^3A)^3 \equiv C-$ ne serait plus assez basique pour retenir l'électronégatif Cl, et il arriverait pour le chlorure $(ICH^3A)^3 \equiv C-Cl$ — s'il pouvait se former — ce qui arrive pour $(C^6H^5)^3 \equiv C-Cl$: l'eau se décomposerait en carbinol et en acide chlorhydrique $(ICH^3A)^3 \equiv C-OH + ClH$.

Il est donc indispensable de savoir si la combinaison avec l'iodure de méthyle ne précède pas l'hydrolyse (1).

C'est ici qu'intervient d'une façon déterminante une propriété bien connue du violet méthylé :

Il contient trois fois le groupe $[C^6H^4.N.(CH^3)^2]$ et peut fixer une molécule de CH^3I , sans cesser d'être matière colorante.

Le corps $\begin{matrix} ICH.^3A \\ A^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C-I \text{ est une matière colorante verte très voisine du vert à l'iode, découvert par A. W. Hofmann.} \end{matrix} \right.$

Cette molécule, qui n'est iodoammoniée qu'une seule fois, contient encore deux fois le groupe A fortement basique, qui lui confère la propriété de retenir l'atome négatif *iode*, qui en fait l'iodhydrine du triphénylcarbinol diaminé et tétraméthylé. Or, ce composé monoiodoammonié ne se forme que dans les conditions où l'hydrolyse est au minimum, savoir en solution concentrée et à chaud.

Et à mesure que l'on étend d'eau, la quantité de vert qui se forme diminue, pour devenir nulle à la dilution de $1/800^e$, tandis que la formation du carbinol iodoammonié augmente.

La fixation de l'iodure de méthyle sur le violet cristallisé devient donc de plus en plus difficile avec la dilution.

Et si la dilution rend impossible la fixation d'une seule molécule de CH^3I , à plus forte raison s'oppose-t-elle à la fixation de trois molécules.

(1) Hydrolyse des fuchsines (*Bull. Soc. chim.*, t. 45, p. 1309).

Or, en solution étendue, il se forme le carbinol triiodoammonié ; l'iodure de méthyle a donc agi sur du carbinol déjà formé. *L'hydrolyse a précédé l'action de l'iodure de méthyle.*

Par cette constatation, il est établi que les chlorhydrates en question existent, en solution aqueuse, à l'état hydrolysé, tout au moins partiellement ; et puisqu'il a été démontré, dans ce travail, qu'un bradolyte même, tel que CH_3I , s'hydrolyse rapidement en présence du réactif de l'acide dont il contient le radical, les résultats obtenus par Tortelli et ceux obtenus par Miolati se trouvent expliqués sans qu'on puisse en déduire un caractère permettant de distinguer un éther d'un sel.

La seule conclusion qu'on puisse tirer avec certitude, c'est qu'une molécule d'un sel ou d'un éther, en solution aqueuse, se trouve tôt ou tard dédoublée par l'intervention chimique d'une molécule de dissolvant.

Pour le composé RCl , la solution aqueuse renfermera $\text{ROH} + \text{HCl}$, c'est-à-dire qu'elle contient *deux molécules*. Pour R^nCl^n , elle renfermera $\text{R}^n(\text{OH})^n + 2\text{ClH}$, c'est-à-dire *trois molécules*, résultats qui sont d'accord avec les mesures cryoscopiques, ébullioscopiques, et la pression osmotique. Ils expliquent les anomalies signalées par van t'Hoff. Elles les expliquent en se basant sur des faits purement chimiques, et sans avoir recours à aucune hypothèse.

On a, il est vrai, objecté que les acides forts et les bases fortes présentent les mêmes anomalies dans leurs propriétés physico-chimiques que les solutions salines, et que, dans leur cas, une dissociation hydrolytique était inadmissible.

Cependant, sans quitter le terrain de la chimie purement expérimentale sur lequel j'ai placé ces rapprochements, on peut dire que l'eau, étant un oxyde indifférent, joue le rôle de base vis-à-vis des acides forts et le rôle d'acide vis-à-vis des bases fortes.

Les combinaisons en question sont donc des *sels d'hydrogène* et, à ce titre, elles doivent s'hydrolyser comme tels ; le contraire ne se concevrait pas.

L'objection qui vient d'être reproduite a, du reste, été réfutée en d'autres termes, et à un autre point de vue, par Reyhler, qui a formulé la théorie des *ions mobiles* (1).

Il est important de remarquer que dans l'équation qui représente l'hydrolyse, la molécule du sténolyte est en présence d'une

(1) REYHLER. *Théories physicochimiques*, 3^e édition, p. 150, 258 et suivantes.

ou de plusieurs molécules d'eau, selon qu'il renferme un radical mono ou plurivalent. Mais que *les deux termes de l'équation renferment le même nombre de molécules*.

Dire que la solution renferme RCl serait donner de la situation une idée incomplète.

Elle renferme en réalité $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{RCl}^n + n\text{H}_2\text{O}$. Le dissolvant remplit deux fonctions différentes. La plus petite quantité joue un rôle chimique. La plus grande effectue la dilution.

C'est dans cette fonction double qu'il faut voir, sans doute, la raison des anomalies observées lors de la mesure de la pression osmotique, de cryoscopie, etc.

Dans ce qui précède, on n'a envisagé que le cas où l'eau est le dissolvant qui intervient en même temps par sa molécule chimique.

Des faits relatifs à une action analogue de l'alcool sont connus. Je citerai spécialement les carbinols aminés de la classe des fuchsines qui donnent naissance, en milieu alcoolique, à des dérivés méthoxylés, éthoxylés, etc. (1), les dérivés obtenus par E. et O. Fischer et Doebner en faisant cristalliser divers carbinols dans l'alcool (2).

Quand l'attention des chimistes se portera sur ce genre de combinaisons, il est à prévoir qu'on en découvrira des cas nombreux.

En résumé :

Quand un corps entre en dissolution, ses molécules se comportent, dans le milieu liquide, de la même manière que se comportent les gaz et les vapeurs dans le vide. Elles obéissent, dans ce milieu, aux mêmes lois.

De même qu'il y a des molécules que la chaleur dédouble à la température à laquelle on prend leur densité de vapeur, de même il y a des corps qui en se dissolvant se dédoublent.

Les corps qui subissent cette réaction sont ceux qui résultent de l'action d'un acide sur un alcool ou sur une base, avec élimination d'une molécule d'eau.

Par leur dissolution dans l'eau, non seulement leurs molécules se repoussent et se répandent dans tout le volume du dissolvant, mais ils subissent la réaction inverse, par l'intervention chimique d'une molécule d'eau, et se transforment en acide et en alcool ou

(1) Dérivés ammoniés de l'hexaméthyltriphénylcarbinol et de ses éthers mixtes (*Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 547-581 ; 1895).

(2) E. et O. FISCHER. *D. ch. G.*, t. 42, p. 800.

en base. Et d'une seule molécule d'éther ou de sel, il se forme deux ou trois, selon que l'un des radicaux est mono ou diatomique.

Cette réaction inverse ne se fait pas avec la même vitesse pour tous ces corps. Il y en a, qui ne se dédoublent que lentement ; je les désigne par le mot de « bradolytes ». D'autres se dédoublent rapidement, instantanément ; ce sont les « sténolytes ».

Et les choses se passent comme si les sels bien caractérisés, qui réagissent instantanément selon les lois de Berthollet, fussent en dissolution aqueuse à l'état hydrolysé, état final de tous les éthers et de tous les sels, en dissolution aqueuse.

N° 131. — Sur la constitution des complexes
(réponse à M. Wyruboff) ; par M. Albert COLSON.

Les sels qui ne précipitent pas à froid par les réactifs ordinaires portent le nom de *complexes*, tel est le sulfate vert de chrome, in sensible au chlorure de baryum.

Pour expliquer cette insensibilité aux réactifs, M. Wyruboff attribue aux sels et aux complexes une constitution particulière. Il suppose :

1° Que les *sels ordinaires* renferment intégralement la base et l'acide juxtaposés, de sorte que le chlorure de sodium à l'état dissous est représenté par la formule $(\text{NaOH})(\text{HCl})$; c'est dire que les sels dissous sont *totalelement hydrolysés*.

2° Que les *sels complexes* sont de véritables éthers, résultant de l'élimination de l'eau contenue dans les sels, tel est le sulfate chromique vert ; si bien que NaCl sec est un éther au même titre que le sel de chrome (1), M. Wyruboff en convient.

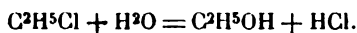
I. — Discutons ces deux points :

Sels ordinaires. — La conception de M. Wyruboff n'établit aucune différence entre les électrolytes et les non électrolytes, ce qui est un inconvénient. Elle n'est au fond que l'exagération inadmissible d'une idée classique qui sert à l'explication des lois de Berthollet, depuis Gay-Lussac et Dumas : on admet que ces doubles décompositions nécessitent une hydrolyse *partielle* des sels par l'eau, tandis que M. Wyruboff suppose que l'hydrolyse est *totale*. Or, l'hypothèse de la décomposition partielle est seule confirmée par la thermochimie, en particulier par la détermina-

(1) Rappelons que Dumas a défini les éthers en les rapprochant des sels, et que Würtz comparait l'oxyde d'éthylène aux bases anhydres divalentes CaO ou MgO .

tion des coefficients de partage entre bases et acides due à Berthelot. Elle seule a été sanctionnée par l'application aux solutions de la cryoscopie et des résistances électriques.

Complexes. — Il est difficile d'admettre que le chlorure de sodium anhydre NaCl soit un éther, car, sitôt dissous, même dans l'eau glacée, il se transforme en sel (NaOH)(HCl). Or, une saponification aussi rapide n'est pas en rapport avec les règles tracées soit par Berthelot et Péan de Saint-Gilles, soit par Mentschutkine pour les éthers de la série grasse, soit par moi pour les éthers aromatiques. C'est précisément leur lenteur de saponification qui distingue les éthers des sels; c'est elle qui fait que le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl dissous, par exemple, ne précipite par NO^3Ag qu'à mesure que HCl devient libre par la réaction d'hydrolyse :



Pas plus que NaCl anhydre, les complexes ne sont des éthers :

Comme les sels et comme les éthers, les complexes doivent subir l'hydrolyse pour devenir sensibles aux réactifs. Cette action est lente dans leur cas comme dans le cas des éthers, mais non pour le même motif, car elle constitue une réaction à vitesse discontinue dont toutes les phases sont loin d'être réversibles. L'examen des conductibilités électriques fournit un argument direct contre le rapprochement des complexes et des éthers : si un sel proprement dit était totalement hydrolysé, il serait très bon conducteur de l'électricité, tandis qu'un complexe, comme un éther, ne le serait pas. Or, le complexe qui a servi de point de départ aux théories de M. Wyrouboff, le sulfate chromique vert de M. Recoura, conduit beaucoup mieux le courant que le sulfate ordinaire violet, d'après les expériences relatées dans mon premier mémoire (*Bull.* 1907, t. 4, page 446).

D'autre part, tout éther saponifié à froid régénère l'alcool correspondant. Si donc le sulfate vert de M. Recoura est l'éther du sulfate violet $Cr^3(OH)^6(SO^4H^2)^3$, il doit régénérer l'oxyde $Cr^3(OH)^6$ par saponification à froid par la potasse. Or, M. Recoura lui-même a constaté que l'oxyde chromique du sulfate vert n'est pas l'oxyde hexabasique $Cr^3(OH)^6$, mais l'oxyde tétrabasique $Cr^3O(OH)^4$.

M. Recoura ajoute (p. 14 de son mémoire, *Annales* 1895) que cet oxyde tétrabasique paraît identique à la base du sel condensé provenant de l'ébullition des dissolutions violettes, car il possède la même constante thermique, 35000 calories gr.

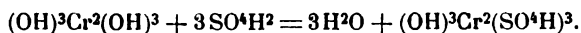
En résumé, si les complexes se rapprochent des éthers par la lenteur de l'hydrolyse, ils s'en éloignent par les autres propriétés essentielles.

II. — M. Wyruboff cherche à rapprocher la chimie minérale de la chimie organique en rétablissant l'hypothèse dualistique et en n'attachant aucune importance à la notion de valence ! C'est l'inverse de ce que j'ai tenté de faire pour éviter de retomber dans des errements aujourd'hui condamnés.

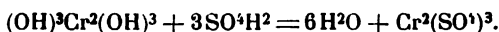
M. Wyruboff me le reproche : « Les formules de structure, dit-il, sont légitimes en chimie organique où l'on constate dans une même molécule la coexistence de plusieurs fonctions, tandis qu'elles n'ont aucun sens en chimie minérale si l'on pose en principe que les trois fonctions possibles : acide, basique et saline, ne peuvent jamais exister à la fois dans une molécule saturée. » (Procès-verbal du 14 juin 1907.)

Depuis les travaux de Graham, personne n'a le droit de prétendre que deux fonctions différentes ne peuvent coexister dans une molécule minérale : l'expression phosphate acide de sodium est claire, et la notion de sel basique est non moins explicite. La découverte de la sulfamide par Dumas, celle des chlorures d'acides par Gerhardt et le mémoire magistral de Würtz sur l'acide hypophosphoreux ont démontré l'existence en chimie minérale d'autres fonctions que les trois fonctions indiquées par M. Wyruboff.

C'est en me basant sur la notion de valence, plus générale que celle de fonctions, que j'affirme qu'il y a élimination d'eau dans le cas des sulfates salins comme dans celui des complexes. D'après l'expérience, elle est plus forte dans le cas des complexes, mais cela n'a pas d'importance, car le fait n'est probablement pas général. Le point essentiel est que si les deux espèces dériveraient du même oxyde, le sulfate ordinaire se formerait suivant l'équation :

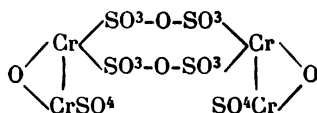


par exemple, et le complexe suivant la formule :



III. — Il existe d'ailleurs plusieurs variétés de sulfates chromiques complexes, et la représentation du sulfate vert par le symbole $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$ n'est pas la meilleure. Si l'on veut tenir compte des résultats de la cryoscopie et si l'existence initiale d'un oxyde tétra-

basique $\text{Cr}^3\text{O}(\text{OH}^4)$ dans la constitution de ce sel était prouvée, on serait conduit à une forme plus compliquée, telle que :



par exemple, dans laquelle les 6 valences du radical Cr^3 sont satisfaites. Mais, quelle que soit la formule adoptée, la fixation d'une molécule H^2O sur chaque radical Cr^3 conduit à un hydrate $\text{Cr}^3(\text{SO}^4)^3(\text{H}^2\text{O})$ qui est manifestement susceptible de formes isomériques. Cette fixation d'eau est un fait réel que j'ai constaté par des mesures variées. Pour la figurer, choisissons parmi les formules possibles une des plus simples : $(\text{SO}^4)^3 \equiv \text{Cr}^3 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}^4\text{H} \end{smallmatrix}$, dans

laquelle les groupes SO^4 représentent les radicaux complexes, tandis que le groupe SO^4H représente l'unique radical salin qui résulte de la fixation d'une seule molécule H^2O d'après mes expériences. Outre les cas d'isomérisie qu'elle fait prévoir, cette expression schématique a encore l'avantage de montrer que deux autres molécules d'eau peuvent se fixer comme la première sur la molécule, et faire disparaître successivement les deux autres radicaux complexes. Ces prévisions sont vérifiées par l'expérience; mais comme l'eau s'absorbe d'autant plus lentement que la molécule est plus hydratée, la fixation de ces deux molécules d'eau donne lieu à des phénomènes de superposition qui se traduisent par la présence simultanée des 3 hydrates dans la liqueur.

M. Wyrouboff, opposant au sulfate normal violet un sel vert unique « facile à obtenir par des procédés variés », a mis en doute l'existence des composés intermédiaires dont je viens de parler et m'a reproché de n'avoir pas caractérisé les oxydes correspondants, comme M. Recoura l'a fait pour son sulfate vert. Dans tous les complexes que j'ai étudiés, la chaleur de combinaison de l'acide avec l'oxyde précipité varie, parce que l'oxyde chromique s'altère rapidement avec le temps; c'est pourquoi j'ai déterminé indirectement les constantes thermiques par décomposition des sulfates et non par synthèse. Elles diffèrent du nombre 35000 (*Loc. cit.*, p. 440). Comme ces constantes ne varient pas en proportion de l'eau fixée sur le complexe initial, c'est que les sels partiellement dissimulés ne sont pas des mélanges d'un complexe fondamental avec le sel violet ordinaire.

J'ai contrôlé cette conclusion par une autre méthode : Les sul-

fates chromiques absorbent fortement la lumière, de sorte que si l'on photographie le spectre d'absorption de l'alun de chrome ou celui du sulfate violet, on trouve un premier centre lumineux intense, agissant vivement sur la plaque photographique. Ce centre coïncide sensiblement avec la raie bleue du cadmium qui a pour longueur d'onde 4800, tandis que pour le sulfate vert de M. Recoura, le centre actif se trouve dans le vert aux environs de la longueur d'onde 5080, du moins quand on opère aussitôt la dissolution terminée. Il se rapproche de 4800 à mesure que la dissolution vieillit, ce qui est conforme aux altérations progressives que nous venons de signaler.

Le sulfate vert $\text{Cr}^4\text{O}(\text{SO}^4)^5$, obtenu par ébullition du sulfate violet dissous, émet des radiations vertes dont les plus actives se trouvent au voisinage des raies 4930. Le sulfate vert de M. Recoura, qui a été soumis à l'ébullition, donne exactement le même caractère, et, je l'ai établi, il se change alors en pentasulfate de forme $\text{Cr}^4\text{O}(\text{SO}^4)^5$.

Ces trois sels verts sont certainement exempts de la variété violette : or, le sulfate vert bi-dissimulé, obtenu par l'action du gaz SO^2 sur l'acide chromique CrO^3 , agit sur la plaque photographique par des radiations vertes dont la longueur d'onde moyenne est 5010; ce composé dont les propriétés sont intermédiaires est donc un sel vert nettement caractérisé.

Outre les bandes lumineuses que nous venons de signaler, les sels violets et les sels verts dissous laissent encore passer des radiations rouges, dont les longueurs d'onde sont supérieures à 6600. Les images de ces radiations rouges, repérées par rapport au spectre du cadmium, se superposent à l'origine, que le sulfate soit vert ou qu'il soit violet.

Elles ne semblent donc pas être caractéristiques de l'espèce verte ou de l'espèce violette. Toutefois, dans les dissolutions violettes étendues à 3 0/0 de sulfate chromique, on constate la formation d'une raie obscure dans le voisinage de la longueur d'onde 6600. Cette raie se rencontre aussi dans les sels verts anciens où l'alcool décèle la présence de sels violets en grande quantité.

En résumé, les faits exposés dans mon mémoire *sur l'isomérisation des sulfates de chrome* sont sanctionnés une fois de plus par l'examen optique des dissolutions chromiques. De plus, le sulfate complexe se fait par échange de valences comme le sulfate ordinaire. La différence entre les deux états tient à ce que l'hydrolyse, nécessaire à la précipitation du complexe, exige une action chimique préalable, tandis que l'hydrolyse, indispensable à la précipitation

du sel proprement dit, est directe. Dans le cas des sulfates chromiques, l'action chimique préalable est une fixation d'eau ; dans d'autres cas, elle paraît être une dépolymérisation.

IV. — Je ne dis pas qu'une molécule acide soit incapable de jouer le même rôle que l'eau de cristallisation ; ce serait méconnaître des faits journaliers. Sans parler des polychlorhydrates minéraux et organiques aujourd'hui connus, et qui sont immédiatement dédoublés par l'eau, on peut citer l'exemple des chlorures MgCl^2 ou CaCl^2 , toujours si profondément altérés par les solvants et qui, loin de régénérer les composés primitifs par évaporation, fournissent des corps se rattachant à la forme mixte $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, de sorte qu'en dissolution ou à l'état d'hydrate, l'existence de composés de la forme $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}, \text{HCl}$ est admissible. Mais, je le répète, cette transformation d'un sel anhydre par l'eau est immédiatement décélérée par le changement des propriétés cryoscopiques (1) et électriques de la dissolution, tandis que rien d'analogue ne se constate sur les sulfates chromiques complexes.

De plus, dans un chlorure à forme complexe, tel que $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}, \text{HCl}$, tout le chlore est immédiatement précipité par l'azotate d'argent, à l'inverse de ce qui a lieu pour les vrais complexes.

Sans doute, M. Wyruboff a raison d'affirmer que la notation des composés salins est imparfaite. En particulier, elle ne rend pas suffisamment compte des différents états de l'eau d'hydratation, puisque l'on formule de la même manière des hydrates tels que $\text{CaCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CuSO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$, bien que la régénération du sel anhydre CaCl^2 par volatilisation de l'eau soit impossible, tandis que celle du sulfate cuivrique anhydre CuSO^4 se fait sans peine. Mais il ne semble pas que la notation proposée par M. Wyruboff remédie à cet inconvénient. Elle ajoute simplement une condition arbitraire qui n'a pas la sanction de l'expérience, et qui est mal définie ; car on ne voit pas pourquoi on formulerait un carbonate alcalin $\text{CO}(\text{OH})^2(\text{KOH})^2$ plutôt que $\text{C}(\text{OH})^4(\text{KOH})^2$, et, chose plus

(1) L'eau de cristallisation n'a pas d'influence sur la valeur cryoscopique d'un corps dissous dans l'eau ; au contraire, dans un autre solvant, l'eau se sépare de la molécule et abaisse le point de congélation indépendamment du corps. Le fait est général : je l'ai constaté même pour le colloïde fluorescent formé par la combinaison du benzène avec l'acide acétyltartrique. Ce colloïde, dissous dans le benzène, donne le même abaissement cryoscopique que l'acide acétyltartrique pur. (Recherches inédites.)

grave, elle ne tient aucun compte de la notion de valence, qui est la forme donnée à la loi des propositions multiples dans l'état actuel de la chimie.

N° 132. — Réduction des chlorures ferrique et chromique par le calcium; par M. L. HACKSPILL.

M. O. P. Watts (1) a tenté, sans succès, d'allier le fer au calcium en fondant ces deux métaux sous une épaisse couche de magnésie.

Ce qu'il y a de remarquable dans cette expérience, c'est que le culot de fer ainsi obtenu contenait une plus forte teneur en silicium et en carbone que la limaille primitive.

La totalité de ces impuretés ne pouvant provenir du faible poids de calcium mis en jeu, l'auteur estime qu'il faut chercher leur origine dans la réduction de la silice contenue dans la magnésie et de l'oxyde de carbone dont il s'explique mal la présence.

La réduction du sesquioxyde de fer par le calcium n'a pas non plus fourni à M. Watts l'alliage qu'il cherchait à préparer.

Nous n'avons pas été plus heureux en réduisant le chlorure ferrique.



Nous avons réalisé cette expérience sur 30 grammes de perchlorure anhydre et sublimé et 35 grammes de calcium en tournure intimement mélangés dans un creuset de magnésie introduit dans un creuset de fer à couvercle vissé. La réaction se produisit au rouge sombre et après refroidissement nous retrouvâmes la petite quantité de fer produit répartie sur toute la surface interne du creuset sous forme de globules du poids de 5 décigrammes au maximum.

Ce métal contenait un peu de silicium et des traces de carbone. Comme nous avons constaté la présence de fer dans différents alliages de calcium, nous avons essayé l'action prolongée du calcium en fusion sur le fer au-dessus de 1000°.

A cet effet, un fragment de calcium récemment tourné, présentant une surface parfaitement brillante, fut enfermé dans un petit creuset cylindrique de fer analogue à ceux dont H. Moissan se servit dans ses dernières recherches sur le carbone cristallisé.

Ce cylindre de 40 mm. de hauteur sur 26 de diamètre présente

(1) O. P. WATTS, *Am. chem. Journ.*, t. 28, p. 1152; 1906.

un évidement fleté de 30 mm. de profondeur sur 9 mm. dans lequel se visse un boulon qui le ferme exactement.

Après introduction du calcium, le boulon fut vissé à fond, de façon à laisser le moins d'air possible, puis rivé pour constituer une fermeture hermétique.

Deux creusets préparés de cette manière furent placés dans un tube de terre cuite bouché à ses extrémités par de la magnésie calcinée, puis maintenus trois heures à une température voisine de 1200°.

Après refroidissement ils furent sciés circulairement jusqu'à une petite distance de la cavité centrale, puis séparés en deux à coups de marteau.

De cette façon, l'introduction mécanique de particules de fer dans le calcium était évitée et le métal alcalinoterreux présentait une surface de rupture brillante et cristalline. Il ne contenait que des traces de fer.

Après attaque complète par l'eau sucrée nous pûmes, du reste, constater que la surface interne du creuset n'était nullement attaquée. Les gaz provenant de cette attaque contenaient surtout de l'hydrogène et un peu de siliciure d'hydrogène sans acétylène ni ammoniac.

Par conséquent le calcium ne semble pas s'unir directement au fer seul, mais il est fort possible qu'il entre en même temps que ce métal dans la composition d'alliages triples.

Chlorure chromique. — Parmi les nombreux modes de préparation du chrome qui précédèrent le procédé véritablement industriel de Moissan et la méthode aluminothermique, plusieurs avaient pour base la réduction du chlorure chromique par les métaux alcalins ou par le magnésium. Tels sont ceux indiqués par Fremy (1), par Wöhler (2), par Zettnow (3) et par Glatzel (4).

Le calcium, lui aussi, réduit le chlorure chromique. Nous l'avons vérifié sur 1 gr. de chlorure anhydre et 1 gr. de limaille de calcium chauffés dans le vide. La réaction se produisit avant le rouge sombre avec incandescence, la poudre noire produite était du chrome.

Dans une seconde expérience, nous avons préparé quelques grammes de chrome par ce procédé. A cet effet, nous avons com-

(1) FREMY, *C. R.*, t. 44, p. 633; 1857.

(2) WÖHLER, *Ann. chem. pharm. Lieb.*, p. 111-117-230; 1859.

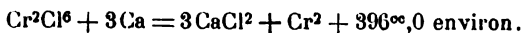
(3) ZETTNOW, *Ann. phys. chim. Pogg.*, t. p. 143-447, 1871.

(4) GLATZEL, *D. ch. G.*, t. 23, p. 3127; 1890.

primé en pastilles de 4 à 5 gr. un mélange intime de 20 gr. de chlorure chromique et de 20 gr. de calcium en limaille.

Ces pastilles furent introduites dans un creuset de chaux vive ajusté de façon à pénétrer à frottement dans un creuset de fer.

Le maximum de substance réagissante étant ainsi condensé dans une enceinte mauvaise conductrice, il était permis d'espérer que la chaleur produite par la réaction :



serait suffisante pour produire la fusion du métal mis en liberté.

Pour éviter l'action de l'air, le creuset fut chauffé environ 20 minutes par immersion dans un bain de chlorure de calcium fondu. (Méthode déjà employée par M. Guntz).

Ouvert après refroidissement, il contenait un produit noirâtre incomplètement fondu. Ce produit lavé à l'eau, puis à l'acide azotique, devint gris clair. C'était du chrome exempt de calcium, mais renfermant un peu de silicium provenant de la chaux du creuset intérieur. Un fragment de ce métal avait la composition suivante :

Chrome.....	99,16
Silice.....	0,95

Nous avons ensuite essayé l'action prolongée du calcium en fusion sur le chrome. Cet essai fut fait dans les mêmes conditions que celui relatif au fer, en ajoutant simplement une petite quantité de chrome (133 mg.) au cylindre de calcium introduit dans le petit tube de fer. Ce tube fut rivé et chauffé trois heures aux environs de 1000°.

Au bout de ce temps, le métal alcalino-terreux n'avait pas dessous une trace du fragment de chrome qui pesait sensiblement le même poids après lavage à l'acide azotique.

Nous ne sommes donc pas parvenu à allier le chrome au calcium, mais la réduction du chlorure chromique effectuée comme nous venons de l'indiquer peut servir à préparer dans les laboratoires de petites quantités de chrome exempt de carbone.

N° 133. — Sur l'iodure cuivreux; par M. Marcel GUICHARD.

Formation. — La réaction des iodures alcalins ou de l'acide iodhydrique sur les sels cuivriques, en solution dans l'eau, conduit, comme on le voit, à un précipité d'iodure cuivreux, mêlé d'iode.

Il ne se forme pas ainsi d'iodure cuivrique correspondant au chlorure CuCl_2 .

J'ai cherché si, en opérant dans des conditions telles que l'eau ne puisse intervenir, et que la température reste basse, il se produit ce même iodure de cuivre.

Lorsqu'on fait passer du gaz iodhydrique sec sur du chlorure cuivrique anhydre, à la température ordinaire, il se produit un échauffement sensible et de l'iode libre apparaît. Après que la réaction est achevée, si l'on sublime dans le vide à 40° l'iode libre que renferme la substance produite, on arrive à un iodure qui est l'iodure cuivreux blanc.

J'ai effectué cette réaction, à basse température, de la façon suivante : Du chlorure cuivrique brun, déshydraté dans le gaz chlorhydrique, vers 200° , dans un tube en U, est ensuite refroidi à -40° . On fait alors arriver du gaz iodhydrique sec qui se liquéfie sur le chlorure et se colore immédiatement en rouge violacé, ce qui indique déjà une mise en liberté d'iode. On laisse plusieurs fois la température remonter à -30° pour faire bouillir l'acide iodhydrique et entraîner le gaz chlorhydrique libéré dans la réaction. Finalement, on laisse partir tout le gaz iodhydrique. On fait ensuite arriver, d'une façon continue, de l'éther sec refroidi à 0° sur la substance maintenue elle-même à -20° . L'éther entraîne beaucoup d'iode, et l'épuisement complet conduit à l'iodure cuivreux gris très clair.

Un autre iodure, préparé dans les mêmes conditions de température, mais non lavé à l'éther, laisse sublimer beaucoup d'iode lorsqu'on le place dans le vide, dans un tube refroidi en un point à -80° , la portion contenant la substance restant à $+15^\circ$.

Ainsi donc, le gaz iodhydrique agissant, à très basse température, sur le chlorure cuivrique sec, donne naissance à un mélange d'iodure cuivreux et d'iode libre. Cet iode apparaît dès le début de la réaction, et il est facilement séparé, à basse température, de l'iodure de cuivre formé soit par dissolution, soit par sublimation.

On peut penser que le cuivre n'est pas capable de se combiner à plus d'iode qu'il n'en contient dans l'iodure cuivreux.

Hydratation. — L'iodure cuivreux, précipité par voie humide, retient, d'après Soubeyran, une molécule d'eau. J'ai constaté que la quantité d'eau retenue est beaucoup plus faible.

En effet, un échantillon d'iodure cuivreux précipité a été laissé quelques heures à l'air à la température de 20° et son poids est

devenu constant. Il a été alors placé dans le vide sec (1/10 mm. de mercure environ); après 24 heures, il avait toujours le même poids. Porté ensuite vers 300° dans le vide, il a perdu 0,2 0/0 d'eau. Un autre échantillon séché, dans le vide, est placé dans un tube vide d'air dont une partie est refroidie à -70°. En chauffant l'iodure de 150° à 200°, on voit apparaître un peu de glace dans la partie refroidie; en portant la température jusqu'à 350°, on constate une perte d'eau totale de 0,2 0/0.

L'iodure cuivreux maintenu à l'air à 130° pendant plusieurs jours garde également une très petite quantité d'eau.

Ainsi donc, l'iodure cuivreux séché de différentes façons conserve toujours une petite quantité d'eau, mais cette quantité est bien inférieure à une molécule. La déshydratation complète ne peut se réaliser facilement que dans le vide vers 300°. A l'air, même à 200°, il y a oxydation de l'iodure avec perte d'iode.

L'iodure cuivreux chauffé *dans le vide* se colore en jaune de plus en plus foncé, fond vers 600° en un liquide brun et se sublime légèrement; par refroidissement il repasse exactement par les mêmes colorations et redevient blanc.

Analyse. — L'analyse des iodures se fait le plus souvent par voie humide, en précipitant d'une part l'iode par l'azotate d'argent, d'autre part le métal par un moyen convenable. On effectue parfois aussi le grillage de l'iodure en recueillant l'iode dans une solution d'acide sulfureux d'où on le précipite sous forme d'azotate d'argent.

J'ai employé, pour l'iodure cuivreux, une méthode d'analyse applicable, comme je le montrerai, à un certain nombre d'autres iodures anhydres.

On donne à un tube de verre une forme telle qu'il puisse être chauffé en une de ses parties et refroidi vers -60° en une autre. Ce tube pèse environ 30 grammes. On place, dans la partie qui sera chauffée, un peu d'iodure, et on pèse de nouveau le tube. En faisant ensuite passer dans le tube un courant d'air bien sec et chauffant l'iodure, on le transforme en oxyde de cuivre et iode libre qui est retenu intégralement grâce à la partie refroidie à -60°.

Après une nouvelle pesée, on chasse tout l'iode par la chaleur et on pèse une dernière fois. On connaît ainsi le poids d'iodure, le poids d'oxyde correspondant et le poids d'iode.

J'ai vérifié l'exactitude de cette méthode qui est très rapide.

Elle m'a donné les résultats suivants, avec différents échantillons d'iodure cuivreux.

					Calculé.
Iode.....	66.81	66.42	66.60	"	66.61
Cuivre.....	33.12	33.52	33.20	33.7	33.39

(Institut de chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris).

**N° 134. — Nouveau procédé de dosage de l'ammoniaque ;
par M. A. RONCHÈSE.**

M. Delépine (1) a, le premier, signalé qu'en opposant six molécules d'aldéhyde formique à quatre de chlorhydrate d'ammoniaque, il y avait formation d'héxaméthylénamine avec mise en liberté d'acide, mais dans les conditions de l'expérience, la réaction était limitée par la réaction inverse.

Plus tard, MM. Cambier et Brochet (2) opérant en présence d'un excès de formol, constatèrent qu'il y avait dans ces conditions, mise en liberté de tout l'acide du sel ammoniacal. J'ai pensé qu'il y aurait possibilité d'utiliser cette réaction pour le dosage des sels ammoniacaux, et j'ai entrepris quelques expériences qui m'ont confirmé cette opinion.

La différence de résultats signalée ci-dessus est facilement explicable, grâce à l'étude de M. Delépine (3) sur la vitesse de combinaison du formol et de l'ammoniaque. Cet auteur a vu, en effet, que cette combinaison est d'autant plus rapide qu'on ajoute plus de formol pour une même quantité d'ammoniaque. Au cours de mes expériences, j'ai constaté qu'il ne suffit pas, pour que tout l'acide soit libéré, qu'il y ait excès de formol. Il faut, pour une quantité donnée de sel ammoniacal, une quantité minima de formol, quantité très grande par rapport à celle d'ammoniaque. On est donc en droit de penser que par l'addition de grandes quantités de formol on diminue jusqu'à la rendre nulle, l'importance de la réaction inverse signalée par M. Delépine. D'ailleurs, la mise en liberté de l'acide ne fût-elle pas totale instantanément, les additions de soude titrée faites à chaque instant, mettraient en liberté une nouvelle quantité d'acide jusqu'à réaction complète.

J'ai préparé, pour être dosée à l'aide du formol, une solution de sulfate d'ammoniaque que j'ai ensuite titrée par deux méthodes : celle précise de MM. Villiers et Dumesnil, et la méthode volumé-

(1) DELÉPINE. *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 163; 1895.

(2) CAMBIER et BROCHET. *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 396; 1895.

(3) DELÉPINE. *Thèse de doctorat ès sciences*, p. 71, Paris, 1896.

trique de Mohr; la méthode de MM. Villiers et Dumesnil (1) consiste à distiller la solution ammoniacale en présence de soude, à recevoir l'ammonique formée dans de l'acide chlorhydrique dilué et à laisser la solution de chlorhydrate d'ammoniaque pendant 20 heures dans une étuve à 105°. Le chlorhydrate d'ammoniaque est ensuite pesé. 10 cc. de la solution de sulfate d'ammoniaque m'ont ainsi fourni 0^{gr},0806 de chlorhydrate d'ammoniaque, soit une teneur par litre de 2^{gr},5611 d'ammoniaque.

En employant la méthode volumétrique de Mohr : addition d'un excès connu de soude titrée, ébullition pour chasser l'ammoniaque et dosage de la soude en excès, j'ai constaté que 10 cc. de la solution ont transformé en sulfate 15 cc. de soude décimormale, ce qui indique une teneur par litre de 2^{gr},55 d'ammoniaque.

Le titre de ma solution étant ainsi déterminé, j'ai effectué des prises d'essai différentes que j'ai additionnées d'un grand excès de formol. Il m'a fallu, pour arriver à neutralité en présence de phtaléine du phénol, verser les quantités de soude décimormale consignées dans le tableau suivant :

Nombre de cc. de la prise d'essai.	Quantité d'ammoniaque contenue dans la prise d'essai.	Nombre de cc. de soude versés.	Ammoniaque trouvée.	Résultats rapportés au litre.
2	0,00512	3	0,00510	2,550
2	0,00512	3	0,00510	2,550
5	0,01280	7,5	0,01275	2,550
7	0,01792	10,45	0,01776	2,537
10	0,02561	15	0,02550	2,550
10	0,02561	15	0,02550	2,550

Quelques-unes de ces expériences ont été faites en double en présence de 0^{gr},10 d'urée pure, et les résultats ont été les mêmes qu'en l'absence de ce corps. J'ai également pratiqué des dosages sur une solution titrée de chlorhydrate d'ammoniaque, et j'ai obtenu les mêmes résultats satisfaisants.

On voit, d'après cela, qu'on peut, à l'aide du formol, doser presque instantanément l'ammoniaque d'un sel ammoniacal avec toute la précision qu'on peut attendre d'un dosage volumétrique. Ce procédé a, en outre, l'avantage de n'être pas influencé par l'urée, substance rendant impossible le dosage de l'ammoniaque dans les urines par les méthodes habituelles, celle de Schloesing exceptée.

Tout en leur conservant leur exactitude, ces avantages per-

(1) VILLIERS et DUMESNIL. *Ac. sc.*, t. 130, p. 573, 26 février 1910.

mettent de rendre plus rapides, outre le dosage ordinaire d'ammoniaque, les dosages suivants : dosage de l'ammoniaque urinaire, dosage précis de l'urée par la méthode Folin et, enfin, dosage de l'azote total.

Dans les dosages d'ammoniaque par distillation, les amines (quand il s'en trouve) sont dosées en même temps que cette base. Quelle est l'action des sels de mono, di et triméthylamine dans le cas de dosage par le formol? MM. Cambier et Brochet (1) ont constaté que le chlorhydrate de monométhylamine (2) se comportait exactement comme les sels ammoniacaux vis-à-vis du formol. J'ai opéré sur des solutions de chlorhydrates de diméthylamine et de triméthylamine, en effectuant des prises d'essai telles que la réaction étant totale, il y ait mise en liberté de 10 cc. d'acide décimormal.

J'ai additionné ces prises d'essai d'un grand excès de formol et j'ai constaté dans le cas de la diméthylamine une mise en liberté d'acide de 8 cc. environ au lieu de 10. En opérant sur la solution de chlorhydrate de triméthylamine, la mise en liberté d'acide a été presque nulle (0^{cc},2 environ au lieu de 10).

Afin de déterminer la quantité de formol nécessaire pour assurer une réaction intégrale dans le dosage des sels ammoniacaux, j'ai effectué les essais suivants :

J'ai pris 5 cc. de ma solution de sulfate d'ammoniaque titrée contenant 0,01280 d' NH_3 , soit environ 7^{cc},5 d'ammoniaque décimormale. Je l'ai additionnée de quantités croissantes d'une solution de formol titrant 19,93 0/0 de produit (solution du commerce au demi neutralisée). Il m'a fallu verser les quantités suivantes de soude pour arriver à neutralité.

Nombre de cc. de formol à 19.93 %.	Nombre de cc. de soude n/10 versés.	Chiffre théorique.
2	4,8	7,5
4	7	7,5
6	7,5	7,5

En doublant la quantité de sel ammoniacal et en ajoutant des quantités croissantes de formol, j'ai obtenu les résultats suivants :

Nombre de cc. de formol à 19.93 %.	Nombre de cc. de soude n/10 versés.	Chiffre théorique.
2	10,8	15
6	13,9	15
10	15	15

(1) CAMBIER et BROCHET. *C. R. ac. sc.*, t. 120, p. 449; 1895.

(2) Ainsi que le chlorhydrate d'hydroxylamine.

On voit qu'en opérant sur des prises d'essai ne contenant pas plus de 10 cc. d'ammoniaque décinormale, on est assuré d'avoir une réaction intégrale avec 20 cc. de solution de formol au demi.

Dosage d'un sel ammoniacal.

La solution étant neutre, la prise d'essai est étendue à 100 cc. environ par de l'eau distillée, privée de gaz carbonique, additionnée de quelques gouttes de phénolphthaléine et d'un grand excès d'une solution neutre de formol au demi. On verse alors à l'aide d'une burette de Mohr une solution décinormale de soude jusqu'à coloration légèrement rose du liquide. Chaque centimètre cube de soude versé correspond à 0,0017 d'ammoniaque dans la prise d'essai.

Ce dosage ne peut être fait en présence de méthylorange, ni de cochenille, l'héxaméthylène amine étant alcaline vis-à-vis de ces indicateurs, ainsi que l'a signalé Eschweiller (1). En opérant en présence de tournesol, le virage n'est pas très net. Les réactions sont, au contraire, très nettes en présence de phénolphthaléine, car au moment du virage il n'existe plus de sel ammoniacal.

Lorsqu'on a à doser un sel ammoniacal en solution acide, il se présente une difficulté. Avant d'effectuer l'addition de formol il est nécessaire de neutraliser la solution, mais on sait que les sels ammoniacaux agissent sur la phénolphthaléine en retardant l'apparition de la teinte rose. On est donc amené à ajouter quelques gouttes supplémentaires de soude, ce qui donne une légère erreur par défaut. On peut pallier cet inconvénient en opérant sur des prises d'essai ne contenant pas plus de 10 cc. d'ammoniaque décinormale. Je me suis assuré que, dans ces limites, la quantité de soude qu'il faut verser en trop est sensiblement proportionnelle à la quantité de sel ammoniacal; elle est d'environ 0^{cc},1 pour 3 cc. d'ammoniaque décinormale contenue dans la prise d'essai. Une fois le dosage terminé, il suffit d'ajouter cette quantité au chiffre de lecture.

Dans les cas où l'acidité est due à un acide fort, on peut éviter toute correction et obtenir un dosage rigoureux en divisant la prise d'essai en deux parties égales. Sur l'une, on pratique le dosage décrit plus haut, sans neutralisation préalable; sur l'autre, on détermine l'acidité en présence d'un indicateur non influencé par les sels ammoniacaux. Le tournesol d'orcine, la résazurine, l'acide

(1) *D. ch. G.*, t. 22, p. 1565.

rosolique et la fluorescéine sont parmi les plus sensibles. On retranche ensuite du chiffre total la part qui revient à l'acidité préexistante.

Dosage de l'azote total.

La transformation des substances azotées en sulfate d'ammoniaque étant faite par le procédé de Kjeldahl, on a à effectuer un dosage d'ammoniaque en solution très acide,

On neutralise la presque totalité de l'acide par de la soude au demi, et on achève la neutralisation par de la soude très diluée. On est ramené au dosage précédent. Chaque centimètre cube de soude décimale versé correspond à 0^{re},0014 d'azote dans la prise d'essai.

Dosage précis de l'urée dans l'urine.

O. Folin (1) a indiqué une méthode de dosage d'urée qui a été reconnue par M. Sallerin (2) comme précise et donnant des résultats comparables à ceux fournis par la méthode de Moerner et Sjoqvist, modifiée par Braunstein. Le principe de la méthode est le suivant : Le chlorure de magnésium fond, vers 112-115°, dans son eau de cristallisation, et le liquide ainsi obtenu bout à 160°. En chauffant de l'urine en présence de ce sel et d'acide chlorhydrique, on transforme assez rapidement l'urée en chlorure d'ammonium. On dose ensuite l'ammoniaque par distillation et on déduit de la quantité trouvée celle qui revient à l'ammoniaque préformée,

Cette détermination de l'ammoniaque préexistante est longue à effectuer, soit qu'on emploie le procédé que l'auteur indique en même temps que sa méthode, soit celui qu'il a proposé par la suite (3), le premier donnant des résultats trop faibles. Je pense qu'il y aurait avantage, pour achever le dosage de Folin, à employer la technique suivante pour le dosage de l'ammoniaque.

Dosage de l'ammoniaque urinaire.

10 cc. d'urine sont étendus à 100 cc. par de l'eau distillée privée de gaz carbonique par ébullition et additionnés de quelques gouttes de phénolphaléine. On neutralise en versant, par petites

(1) O. FOLIN. *Zeit. phys. Ch.*, t. 31, p. 504.

(2) SALLERIN. *Thèse de pharmacie*, 1902, Lille.

(3) FOLIN. *Zeit. phys. Ch.*, t. 37, p. 161-176; 20.12.1903.

quantités, de la soude à 0^{gr},50 0/0 (ou de la soude décijnormale) et en s'arrêtant dès l'obtention d'une teinte rose pâle. On ajoute ensuite 20 cc. de solution neutre de formol au demi et, à l'aide d'une burette de Mohr, on verse de la soude décijnormale jusqu'à coloration rose. Au nombre de centimètres cubes de soude versés, on ajoute à la solution celui provenant de la correction indiquée plus haut (0 cc. 1 par 3 cc. de soude).

Soit x le chiffre obtenu.

$x \times 0^{\text{gr}},17 =$ ammoniacque par litre d'urine.

Pour contrôler le procédé, j'ai pratiqué des dosages sur diverses urines; pour chacune d'elles et pour des quantités variables, les résultats rapportés au litre ont été identiques. Enfin, j'ai additionné des prises d'essai de chacune de ces urines d'une quantité connue de sulfate d'ammoniacque, et les résultats obtenus dans le second cas étaient toujours majorés de la quantité d'ammoniacque ajoutée.

N° 135. — Sur une méthode d'analyse de quelques alliages contenant de l'étain ou de l'antimoine; par M. A. BERG.

La méthode que je vais décrire est surtout applicable au cas des alliages plomb-étain et plomb-antimoine.

Elle consiste à transformer directement par voie sèche les métaux en sulfures.

L'alliage convenablement divisé est mêlé dans un creuset de porcelaine avec 6 à 8 fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude sec et de soufre pur. On chauffe très modérément d'abord pour chasser l'excès de soufre, puis on porte à une température plus ou moins élevée pendant un temps variable, suivant le cas. En reprenant la masse fondue par l'eau, l'étain, l'antimoine et l'arsenic se dissolvent à l'état de sulfosels, tandis que les autres métaux restent à l'état de sulfures insolubles, généralement lourds, très denses et, par suite très faciles à filtrer et à laver.

J'ai examiné la façon dont se comportent, dans ces circonstances, les divers métaux purs que l'on rencontre dans les alliages usuels.

L'étain se transforme très rapidement en sulfostannate, et cette transformation ne nécessite que peu de temps et une température peu élevée (rouge sombre). Il n'est pas besoin non plus de diviser beaucoup le métal; des fragments relativement gros disparaissent rapidement en se convertissant en sulfosel.

L'*antimoine* donne facilement du sulfure, mais ce dernier se transforme moins aisément en sulfosel. Il faut chauffer au rouge clair et pendant plus longtemps que pour l'étain. Le métal doit être aussi plus divisé.

L'*arsenic* pulvérisé se transforme facilement en sulfarséniate. En chauffant très doucement au début et ne dépassant pas le rouge sombre pendant l'opération, je n'ai pas observé de pertes sensibles d'arsenic. Cela me permet d'espérer que je pourrai appliquer la méthode au dosage de ce métalloïde dans les alliages.

Le *plomb* se convertit très rapidement et complètement en sulfure cristallin, lourd, ayant souvent l'aspect de la galène. La température n'a pas besoin d'être élevée et le métal peut être en fragments assez gros.

L'*argent* et le *cuivre*, en limaille fine, donnent facilement un sulfure cristallin et lourd qui se dissout un peu dans le sulfure alcalin formé, lorsqu'on reprend la masse par l'eau.

Le *bismuth* grossièrement pulvérisé se convertit facilement et complètement en sulfure.

Le *cadmium* donne difficilement et incomplètement du sulfure.

Le *fer* en limaille grossière n'est pas entièrement transformé. La conversion est d'autant plus complète que le métal est plus divisé. En reprenant par l'eau, il se produit souvent une solution d'un vert extrêmement foncé paraissant contenir du sulfure colloïdal.

Abandonné à lui-même, le liquide laisse déposer son sulfure et n'en retient plus que des traces qui la colorent en vert clair. L'addition de sulfate de soude active le dépôt.

Le *zinc* divisé donne un sulfure jaunâtre.

Le *chrome* et l'*aluminium* ne sont pas sensiblement attaqués.

Le *nickel* n'est qu'incomplètement transformé.

Il est à remarquer qu'un métal difficilement attaquant le devient lorsqu'il est allié à des métaux facilement transformables, surtout s'il ne se trouve qu'en petite quantité.

APPLICATIONS.

Alliage plomb-étain, étamages. — La méthode est particulièrement commode dans ce cas. Voici le mode opératoire que j'ai adopté :

L'alliage (environ 0^{rs},5), qui n'a pas besoin d'être fortement divisé, est mélangé dans un creuset de porcelaine avec environ six fois son poids du mélange carbonate-soufre. Un peu de ce dernier

est ajouté par-dessus la masse. On couvre d'un couvercle et on place le creuset à l'entrée d'un four à moufle de façon à le chauffer doucement. Lorsque le soufre cesse de brûler sur les bords du couvercle, on enfonce le creuset dans le four et on chauffe au rouge vif pendant 5 minutes. L'opération ne demande pas plus d'un quart d'heure. Il faut éviter d'effectuer la fusion sur un brûleur Bunsen, car les creusets se fendent alors très facilement, tandis qu'ils résistent très longtemps au four.

Après refroidissement, on met le creuset dans une capsule contenant de l'eau chaude que l'on maintient à une température voisine de l'ébullition. En même temps, on lave le couvercle si ce dernier porte des projections, ce qui est rare si l'on a chauffé progressivement.

Quand toute la masse est désagrégée, on retire le creuset que l'on lave et on filtre immédiatement. L'étain passe dans la dissolution et le plomb reste tout entier sur le filtre. On lave le sulfure de plomb avec de l'eau contenant quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque pour éviter son passage à travers le filtre. La liqueur filtrée est alors acidulée légèrement par l'acide chlorhydrique, ce qui détermine un précipité de bisulfure d'étain mélangé de soufre. On jette sur filtre, lave, sèche, puis on calcine doucement d'abord, fortement ensuite, et on pèse le bioxyde d'étain restant.

Quant au plomb, lorsqu'il n'y a pas d'autres métaux, il suffit de sécher le filtre, l'incinérer après en avoir séparé le sulfure, joindre ce dernier aux cendres, ajouter quelques fragments de sulfate d'ammoniaque préalablement fondu et coulé, et enfin chauffer doucement d'abord, puis plus fort. Le sulfure de plomb se convertit en sulfate que l'on pèse.

Une pareille analyse peut se faire en 1 heure 1/2 et les résultats sont très exacts.

Le métal qui accompagne le plus souvent le plomb et l'étain est le fer à dose faible. On reconnaît sa présence à la couleur rougeâtre du sulfate de plomb, obtenu comme ci-dessus. La séparation des sulfures de plomb et de fer est plus pénible que l'on pourrait s'y attendre. En effet, l'ébullition des sulfures avec des acides étendus n'enlève pas tout le fer. Il en est de même de l'acide sulfurique assez concentré. Le plus simple est de dissoudre les deux sulfures dans l'acide chlorhydrique concentré, ajouter de l'acide sulfurique en excès, évaporer pour chasser l'acide chlorhydrique et reprendre par l'eau. Le sulfate de plomb peut alors être recueilli et pesé comme à l'ordinaire.

La méthode s'applique à l'étude des étamages, et il est possible d'attaquer ces derniers sans les séparer de leur support, la fusion de fragments de la pièce étamée avec le mélange carbonate-soufre permettant d'attaquer très vite l'étamage, tandis que le support (fer surtout) ne l'est que très superficiellement. On aura ensuite à effectuer la séparation du plomb d'avec le fer ou le cuivre, suivant le cas.

Recherche des métaux étrangers dans l'étain. — Les moindres traces de métaux étrangers dans l'étain (autres que l'antimoine et l'arsenic) peuvent être mises en évidence par ce procédé qui permet de se débarrasser très rapidement de la totalité de l'étain et de condenser dans le précipité insoluble de sulfures tous les métaux étrangers.

L'étain, absolument pur, donne une solution jaune franc, complètement limpide. Les moindres traces de plomb apparaissent sous forme d'un précipité noir d'autant plus léger et floconneux, et par suite plus apparent, qu'il y a moins de ce métal présent. La réaction est déjà extrêmement nette pour 1 millième de plomb et on peut en déceler des proportions bien plus faibles. Le fer est également rendu très visible, grâce à la teinte vert sombre qu'il communique au liquide.

Il m'a été très difficile d'obtenir de l'étain tout à fait pur. En électrolysant une solution de protochlorure d'étain, l'anode étant en étain commercial, le métal déposé à la cathode contient encore une quantité notable de plomb. J'ai pu arriver à la purification sensiblement complète en fondant l'étain du commerce avec du soufre et du carbonate de soude, reprenant par l'eau, filtrant et précipitant par l'acide chlorhydrique. Le sulfure ainsi obtenu est grillé, puis réduit par le charbon en présence de carbonate alcalin. Ainsi préparé, l'étain contenait un peu de fer enlevé probablement aux parois du creuset dont j'ai pu le débarrasser par électrolyse.

C'est ce métal très pur qui m'a servi à préparer les divers alliages destinés à la vérification de l'exactitude de la méthode.

Alliages plomb-antimoine. — On opère comme dans le cas des alliages plomb-étain, en ayant soin de prolonger un peu l'action de la chaleur, afin de bien transformer l'antimoine en sulfosel. Après avoir repris par l'eau et filtré, on précipite par l'acide chlorhydrique le sulfure d'antimoine. On filtre ce dernier dans un tube un peu large, effilé à sa partie inférieure et dont l'étranglement est garni d'amiante préalablement calcinée, le tout étant taré d'a-

vance. Après lavage, on fait passer un courant d'anhydride carbonique dans le tube et on chauffe pour chasser l'eau et l'excès de soufre. On pèse le sulfure noir d'antimoine restant.

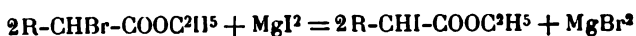
Quant au plomb, on le dose comme précédemment.

Bronzes. — On peut doser ainsi l'étain contenu dans un bronze. Mais ici le métal doit être en limaille très fine et il faut prolonger l'action de la chaleur pour bien solubiliser tout l'étain. De plus, un peu de cuivre se dissout et se trouve précipité avec l'étain par l'acide chlorhydrique. On peut le séparer, après calcination et transformation des sulfures en oxydes, en traitant par l'acide azotique, qui ne dissout que le cuivre.

On conçoit que la méthode puisse être employée pour l'analyse d'autres alliages (alliage de Darcet, de Wood, etc.), ainsi que dans bien d'autres cas.

N° 136. — Transformation des éthers-sels des acides gras α -bromés en éthers-sels des acides gras α -iodés; par MM. F. BODROUX et F. TABOURY.

L'un de nous ayant montré, dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 831) que le monochloracétate d'éthyle réagit sur l'éthéroiodure de magnésium en se transformant en iodacétate d'éthyle, nous nous sommes demandés si le bromacétate d'éthyle et, d'une manière générale, les éthers des acides gras α -bromés ne feraient pas double décomposition avec le même réactif :



C'est en effet ce qui a lieu.

Action du bromacétate d'éthyle sur l'éthéroiodure de magnésium.

Dans un ballon contenant 120 gr. d'oxyde d'éthyle et 8 gr. de magnésium en tournure, nous avons introduit, par petites portions, 70 gr. d'iode pulvérisé. La réaction, énergique au début, est devenue de moins en moins vive et, finalement, pour obtenir la décoloration du liquide, il a fallu le porter à l'ébullition pendant une heure.

Après refroidissement, nous avons fait couler, en mince filet, dans la solution éthérée, 80 gr. de bromacétate d'éthyle. Une réaction violente s'est déclarée et n'a duré que quelques minutes.

Après une demi-heure de repos, le contenu du ballon, coloré en noir par suite d'une mise en liberté d'iode, a été traité par l'eau. Après décantation, la couche éthérée a été agitée avec du mercure pour éliminer l'iode libre, puis filtrée et soumise à la distillation sous pression réduite.

La presque totalité du produit de l'opération est passée entre 80 et 90° sous 25 mm. Dans l'appareil distillatoire, il est resté une très petite quantité d'un liquide qui, par refroidissement, a laissé déposer de l'iodure mercurique cristallisé.

La portion 80-90° était légèrement colorée en rose, soumise à une deuxième rectification, elle est passée en majeure partie entre 85 et 86° sous 25 mm. de pression.

Le liquide ainsi obtenu est incolore, son odeur est irritante, sa densité à 24° est égale à 1,702. Il se décompose avec mise en liberté d'iode, lentement sous l'influence de la lumière, rapidement sous celle de la chaleur.

C'est l'iodacétate d'éthyle. L'analyse nous a en effet donné les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{CH}_3\text{I}-\text{COOC}^2\text{H}_5$.
I 0/0.....	59.02	59.06	59.34

Le rendement en produit brut est sensiblement théorique.

Action de l' α -bromopropionate d'éthyle sur l'éthéroiodure de magnésium.

La solution éthérée d'iodure de magnésium ayant été préparée comme précédemment, 85 gr. d' α -bromopropionate d'éthyle y ont été introduit. Une réaction énergique, qui n'a duré que quelques instants, s'est déclarée. Après une demi-heure de repos, le contenu du ballon a été traité par l'eau et la couche éthérée, après décantation et décoloration par le mercure, fractionnée sous pression réduite.

A la première distillation, sous 38 mm., la presque totalité du produit passe, légèrement colorée, entre 80 et 90°.

A la deuxième distillation, la pression étant la même, le liquide, encore légèrement coloré, passe à 85°.

Celui-ci possède une odeur irritante, moins vive cependant que celle de l'iodacétate d'éthyle. Sous 765 mm., il distille en se décomposant partiellement entre 181 et 183°. Sa densité à 17° est égale à 1,662.

Le composé ainsi préparé est l' α -iodopropionate d'éthyle; il nous a, en effet, donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire (dissolvant : benzène).....	219	228
	Trouvé.	
I 0/0.....	55.40	55.63
		Calculé.
		55.70

Le rendement en produit brut est sensiblement théorique.

Action de l' α -bromobutyrate d'éthyle sur l'éthéroiodure de magnésium.

Le mode opératoire a été le même que dans les deux cas précédents, 90 gr. d' α -bromobutyrate d'éthyle ayant été employés.

A la distillation, la presque totalité du produit passe, sous 21 mm., légèrement colorée en rose entre 95 et 105°.

Une deuxième rectification fournit un liquide incolore passant entre 100 et 101° sous 21 mm.

Ce liquide dont l'odeur, quoique irritante, rappelle la pomme reinette, distille à la pression ordinaire entre 195 et 198° avec décomposition partielle. Sa densité à 17° est égale à 1,570.

C'est l' α -iodobutyrate d'éthyle. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire (dissolvant : benzène).....	233,5	242
	Trouvé.	
I 0/0.....	52.32	52.27
		Calculé.
		52.47

Le rendement en produit brut est sensiblement théorique.

(Faculté des Sciences de Poitiers).

N° 137. — Action de quelques éthers-sels d'acides gras α -iodés sur l'iodure de phénylamine-magnésium et l'iodure d'orthotoluidine-magnésium; par MM. F. BODROUX et F. TABOURY.

Dans de précédents mémoires (*Bulletin*, t. 33, p. 835, et t. 35, p. 520), l'un de nous a montré que l'iodacétate d'éthyle réagissait normalement sur l'iodure d'orthotoluidine-magnésium et restait à peu près sans action sur l'iodure de phénylamine-magnésium.

Nous avons pensé que cette différence dans la manière d'agir de l'éther-sel employé dépendait de l'état physique sous lequel se présentait la combinaison organo-magnésienne. Dans la première expérience, en effet, celle-ci était entièrement dissoute, dans la deuxième, elle était totalement précipitée.

Nous avons donc repris cette étude et cherché comment se comportent les éthers-sels des acides α -iodés vis-à-vis de l'iodure de phénylamine-magnésium en dissolution dans l'oxyde d'éthyle.

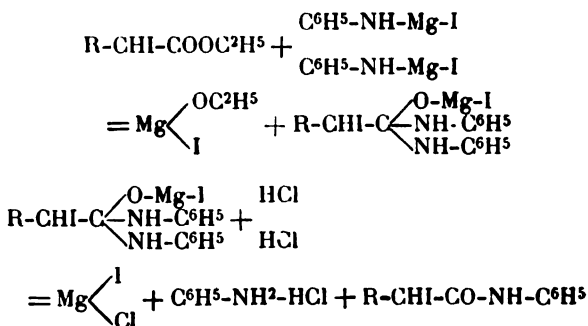
Mode opératoire. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, nous plaçons 150 gr. d'éther, 4 gr. de magnésium en tournure, 10 gr. d'iodure d'éthyle, et la réaction étant amorcée, nous y faisons tomber goutte à goutte le mélange suivant :

Aniline	16 gr.
Iodure d'éthyle.....	16
Ether.....	20

Dans ces conditions, la majeure partie de l'organo-magnésien formé reste en dissolution.

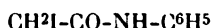
Le liquide étant revenu à la température du laboratoire, nous y introduisons, par petites portions, l'éther-sel sur lequel on veut opérer (1/12 de molécule). Une réaction énergique se déclare. Celle-ci terminée, nous laissons reposer dix minutes, puis nous traitons le contenu du ballon d'abord par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique très étendu. Par évaporation, l'éther qui surnage abandonne un corps solide blanc. Celui-ci, après expression pour éliminer l'eau et la petite quantité d'éther-sel halogéné qui l'imprègnent, est purifié par cristallisation dans un liquide approprié.

Le mode opératoire que nous venons de décrire fournit, avec un rendement de 80 0/0 en moyenne, les anilides des acides gras α -iodés.



Nous avons ainsi obtenu :

1° Avec l'iodacétate d'éthyle, l'iodacétanilide



précédemment décrite (*Bulletin*, t. 33, p. 835);

2° Avec l' α -iodopropionate d'éthyle, le composé



cristallisant en aiguilles blanches fusibles à 135-136° dans un mélange à parties égales d'alcool et de ligroïne ;

Dosage d'iode.

	Trouvé.		Calculé.
I 0/0.....	46.02	46.07	46.10

3° Avec l' α -iodobutyrate d'éthyle, le composé



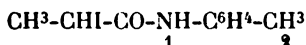
cristallisant en aiguilles blanches fusibles à 126-127° dans l'alcool étendu.

Dosage d'iode.

	Trouvé.		Calculé.
I 0/0.....	43.89	43.88	43.91

Les éthers sels des acides gras α -iodés agissent de la même façon sur l'iodure d'orthotoluidine-magnésium en dissolution dans l'éther.

L' α -iodopropionate d'éthyle nous a fourni le composé

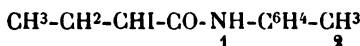


cristallisant dans l'alcool étendu en aiguilles blanches fusibles à 148°.

Dosage d'iode.

	Trouvé.		Calculé.
I 0/0.....	43.96	43.89	43.94

L' α -iodobutyrate d'éthyle nous a donné le dérivé



cristallisant dans le bromure d'éthylène en longues aiguilles soyeuses fusibles à 138-139°.

Dosage d'iode.

	Trouvé.		Calculé.
I 0/0.....	41.82	41.89	41.91

Les composés précédents sont inodores à la température ordinaire, mais, dans le voisinage de leur point de fusion, ils émettent des vapeurs à odeur irritante. Ils sont peu solubles dans le benzène et l'acide acétique. Sauf l'iodacétanilide, ils jaunissent lentement sous l'influence de la lumière et tous, lorsqu'on les chauffe fortement, ils se décomposent avec dégagement de vapeurs d'iode.

(Faculté des Sciences de Poitiers).

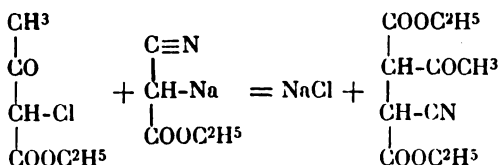
N° 138. — Action des éthers acétylacétiques α -chlorés sur les éthers cyanacétiques sodés ; par M. J. CHASSAGNE.

Dans une communication aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (1), MM. Haller et Barthe ont montré qu'en traitant les éthers cyanacétiques sodés en solution alcoolique par les éthers monochloracétiques, on obtient des éthers cyanosucciniques. Il m'a paru intéressant de rechercher si ces éthers cyanacétiques sodés réagiraient d'une façon analogue sur les éthers monochloracétiques acétylés ou éthers acétylacétiques chlorés α .

4^{gr},60 de sodium sont dissous dans 200 cc. d'alcool absolu. Après refroidissement, l'alcool sodé est versé petit à petit et en agitant dans 22^{gr},60 de cyanacétate d'éthyle. Le dérivé sodé ainsi obtenu, après quelque temps de repos, est versé peu à peu sur 32^{gr},90 d'éther acétylacétique monochloré α , préalablement dissous dans 100 cc. d'alcool. Le mélange, abandonné au repos pendant quatre heures environ et agité de temps en temps, est traité alors par un excès d'eau. Au bout d'une heure, il se dépose un produit solide, qui est essoré à la trompe et purifié par cristallisations répétées dans de l'alcool. Les cristaux ainsi obtenus sont blancs, fondent à 83°,5-84°,5 (température corrigée) et ont la composition centési-

(1) HALLER et BARTHE, *C. R.*, t. 106, p. 1413 ; 1888.

male de l'acétylcyanosuccinate d'éthyle, dont la production peut s'expliquer par l'équation suivante :



Analyses.

0 ^{gr} , 3540	donnent.....	CO ² = 0,7128	H ² O = 0,2138
0 ^{gr} , 427	—	CO ² = 0,8574	H ² O = 0,2508
0 ^{gr} , 3374	—	NH ³ = 0,02329	
0 ^{gr} , 3522	—	NH ³ = 0,02593	

Trouvé : C 0/0, 54.90; 54.75; H, 6.71, 6.52; N, 5.68, 5.92.

Calculé pour C¹¹H¹⁵O⁵N : C 0/0, 54.77; H, 6.22; N, 5.80.

Détermination du poids moléculaire.

Acide acétique.....	42 ^{gr} 7298
Substance.....	1 ^{gr} 2116
Abaissement.....	0° 465
Poids moléculaire trouvé.....	239
— — calculé.....	241

En faisant réagir de la même manière l'acétylacétate de méthyle monochloré α , dissous dans de l'alcool méthylique sur le cyanacétate de méthyle sodé, en suspension dans de l'alcool méthylique, j'ai obtenu des cristaux fondant à 89°, 5-90°, 5 (température corrigée) et répondant à la composition centésimale de l'acétylcyanosuccinate de méthyle.

Analyses.

0 ^{gr} , 2896	donnent.....	CO ² = 0,5362	H ² O = 0,1458
0 ^{gr} , 2280	—	CO ² = 0,4232	H ² O = 0,1142
0 ^{gr} , 2174	—	NH ³ = 0,01717	
0 ^{gr} , 2906	—	NH ³ = 0,02295	

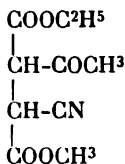
Trouvé : C 0/0, 50.49; 50.51; H, 5.59, 5.56; N, 6.49, 6.49.

Calculé pour C⁹H¹¹O⁵N : C 0/0, 50.70; H, 5.16; N, 6.57.

Enfin, j'ai pu obtenir l'acétylcyanosuccinate d'éthyle et de méthyle :

1° En faisant réagir l'acétylacétate d'éthyle monochloré α sur le

cyanacétate de méthyle sodé. Cristaux fondant à $93^{\circ},5-94^{\circ},5$ (température corrigée) et auxquels on peut attribuer la formule :



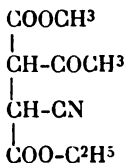
Analyses.

0 ^{gr} ,3282	donnent.....	CO ² = 0,6352	H ² O = 0,1814
0 ^{gr} ,3178	—	CO ² = 0,6154	H ² O = 0,1648
0 ^{gr} ,3208	—	NH ³ = 0,0238	
0 ^{gr} ,3028	—	NH ³ = 0,02278	

Trouvé C 0/0, 52.77; 52.80; H, 6.14, 5.75; N, 6.10, 6.19.

Calculé pour C¹⁰H¹³O⁵N : C 0/0, 52.86; H, 5.72; N, 6.16.

2° En faisant réagir l'acétylacétate de méthyle monochloré α sur le cyanacétate d'éthyle sodé. Cristaux fondant à $88^{\circ},5-89^{\circ},5$ (température corrigée) et auxquels on peut attribuer la formule :



Analyses.

0 ^{gr} ,3700	donnent.....	CO ² = 0,7164	H ² O = 0,1964
0 ^{gr} ,2758	—	CO ² = 0,5852	H ² O = 0,1406
0 ^{gr} ,2224	—	NH ³ = 0,01717	
0 ^{gr} ,3032	—	NH ³ = 0,02278	

Trouvé : C 0/0, 52.80, 52.91; H, 5.89, 5.66; N, 6.35, 6.18

Calculé pour C¹⁰H¹³O⁵N : C 0/0, 52.86; H, 5.72; N, 6.16.

Tous les corps décrits précédemment, dissous dans l'alcool et additionnés de perchlorure de fer, ne donnent pas la coloration rouge que fournissent les éthers acétylacétiques ou leurs dérivés éthylés ou méthylés de substitution. Il y aura donc lieu de rechercher s'ils ne possèdent pas une constitution différente de ces éthers et si on ne doit pas leur attribuer la formule œnolique. C'est ce que je me propose de faire prochainement.

(Laboratoire de chimie de l'Ecole supérieure de pharmacie de Nancy. — 24 juin 1907.)

**N° 139. — Sur la catalyse des acides sulfoconjugués ;
par M. J. M. CRAFTS.**

Les agents qui déterminent la rapidité de transformation des acides sulfoconjugués en hydrocarbure et en acide sulfurique, c'est-à-dire l'hydrolyse, sont les acides forts, à des températures entre 80 et 200°. Ces acides en dissolution étendue sont largement dissociés en ions, et l'étude de leur action catalysante dans l'hydrolyse des sucres, des éthers, en présence de grandes quantités d'eau, a principalement contribué à établir la doctrine que la catalyse est une action par présence, et que l'activité est proportionnelle au nombre d'ions de l'agent catalysant dans la solution. Il est connu que cette loi s'applique seulement aux dissolutions très étendues, et je vais démontrer qu'elle s'écarte énormément des observations pour les solutions concentrées; et, en conséquence de nouvelles données, je vais proposer une hypothèse pour remplacer la conception vague d'une action par présence.

L'hydrolyse des acides sulfoconjugués avec les acides forts, chlorhydrique, bromhydrique et sulfurique, marche avec une rapidité augmentant dans une progression géométrique quand la concentration de l'agent catalysant croît en série arithmétique. Ainsi l'addition de l'eau aux acides sulfoconjugués se fait d'autant plus facilement qu'il y a une moindre proportion d'eau présente dans une solution, et ce fait devient très remarquable quand on constate une hydrolyse rapide de l'acide tribrombenzène-sulfonique en dissolution dans l'acide sulfurique concentré à 77 p. 100.

La possibilité de pousser la concentration de l'agent catalysant à sa limite extrême sans produire des réactions secondaires, m'a tenté d'étudier à fond les conditions de l'hydrolyse des acides sulfoconjugués de la série du benzène. Les expériences consistent en chauffant les substances en tubes scellés, à une température fixe, pendant une période de temps déterminée, et en dosant l'acide sulfurique mis en liberté. On a choisi les températures 80-90-100°, etc., et on observe des réactions semblables à chaque température, mais progressant avec une rapidité environ 2 fois et demi plus grande pour l'accroissement de chaque intervalle de 10 degrés, suivant la loi bien connue.

Les concentrations de l'agent catalysant furent prises à des intervalles approximativement égaux (0,05, 0,1, 0,2 molécule, etc.) et (1, 2, 3, 11 etc.) et dans chaque série d'expériences, à une

température fixe, l'on choisit les concentrations de sorte que les périodes de temps ne sont ni trop longues ni trop courtes pour des mesures convenables. Dans les cas extrêmes, on a pris 500 heures et une demie heure comme limites. Les chiffres pour la concentration donnés dans les tables représentent des molécules en grammes des corps étendues à un litre à la température de l'expérience. Il a fallu faire des mesures pour établir une table de dilatations des acides forts de diverses concentrations sous la pression de leurs vapeurs, à des températures au-dessus de 100°.

Quand il s'agit de l'hydrolyse en présence de l'acide sulfurique, on est obligé d'avoir recours à un procédé d'analyse moins exact que la détermination par la baryte de l'acide sulfurique mis en liberté, mais, avec un appareil de mesure spécial, on réussit à déterminer la quantité d'hydrocarbure qui se forme avec une approximation suffisante.

Les détails des expériences, les chiffres des analyses et la description des appareils qui servent à chauffer pendant plusieurs mois à une température fixe, seront donnés dans une autre communication. Ici j'ai résumé les résultats de travaux, qui ont duré plusieurs années, dans une série de tableaux, chacun approprié à un acide sulfoconjugué, chauffé à une certaine température avec toutes les concentrations d'un acide fort (chlorhydrique, bromhydrique, sulfhydrique) qui provoquent l'hydrolyse pendant des limites de temps facile à mesurer.

Une seule table, avec tous les détails, servira comme échantillon pour indiquer comment on a résumé une série d'observations pour une température et des concentrations données dans une formule, qui exprime la relation entre les concentrations des agents catalysants et les constantes de rapidité de l'hydrolyse. Table n° 16.

Les colonnes :

1. Grammes molécules HCl dans un kilo de la solution.
2. C. Grammes molécules HCl dans un litre de la solution.
- 3 = C_1 Grammes molécules $C^sH^sSO^sH + 2H^sO$ dans un litre de la solution.
4. $C + C_1$ dans un litre en tenant compte du volume de l'acide sulfonique ajouté.
- 4 et 5 α, β , constantes de l'équation.
6. K = constante de rapidité calculée.
7. Constante de rapidité observée.
8. Erreur des valeurs calculées.

Acide Paraxylyène sulfonique chauffé avec HCl. $[C + C_1 + \text{nat. log } (C + C_1)] \alpha + \beta = \text{com. log K.}$ Table 16 $T = 140^\circ \alpha = .250 \beta = 4.472$.

HCl.		Acide sulfonique. C_1	$C + C_1$	α	β	K calc.	K obs.	Erreur du calcul.	$\frac{K}{C + C_1}$	HCl.	Sulf.	BaSO ₄ .	X.	Heures.
Kilo. C	Litre. C													
2.022	1.866	.049	1.889	.250	$-\frac{+}{4.455}$	.00138	.00133	$+\frac{+}{4.0}$	.005670	44.3	.4967	.1783	34.4	317
2.986	2.954	.050	2.960	.254	$-\frac{+}{4.455}$	.00306	.00291	$+\frac{+}{4}$	.000997	75.1	.8420	.2741	31.0	125
4.000	4.024	.051	4.043	.275	$-\frac{+}{4.463}$	.00679	.00685	$+\frac{+}{2}$	.00167	59.7	.6710	.2505	35.5	66
4.970	5.190	.052	5.130	.257	$-\frac{+}{4.490}$	.0146	.0152	$-\frac{+}{4}$	.00296	49.1	.5506	.1764	30.5	24
5.970	6.240	.053	6.240	.247	$-\frac{+}{4.499}$	.0309	.0329	$-\frac{+}{6}$	.00327	54.9	.6157	.2388	36.9	14
7.000	7.403	.053	7.392		$-\frac{+}{4.507}$	.0661	.0716	$-\frac{+}{7.7}$	.00961	60.9	.6836	.2163	30.1	5
8.000	8.597	.054	8.577	.225	$-\frac{+}{4.470}$	.1425	.1431	0.0	.0166	64.6	.7246	.1896	24.9	2
9.000	9.794	.055	9.763	.214	$-\frac{+}{4.421}$	.303	.297	$+\frac{+}{12}$	.5276	55.0	.6176	.2543	34.6	3
10.010	11.044	.055	11.005		$-\frac{+}{4.338}$	.673	.494	$+\frac{+}{37}$	.045	58.2	.6530	.2640	41.4	2
										59.6	.5842	.3854	62.8	2

9. K observé divisé par la concentration $C + C_1$.
 10, 11 et 12. Grammes HCl, acide sulfonique et BaSO_4 .
 13. $\times$ = pour cent d'acide sulfonique décomposé.
 14. Heures de chauffe.
 T. Température de chauffe.

La formule $[C + C_1 + \log \text{ naturel } (C + C_1)] \alpha + \beta = \log K$, donne des valeurs pour K qui se laissent comparer avec les valeurs observées, et la colonne d'erreurs montre l'écart entre la théorie et l'observation.

J'ai fait des calculs plus rapprochés en me servant de formules à trois constantes; mais ceux-ci sont plus commodes pour la comparaison des propriétés des acides et l'effet de changement de température; et on trouve ordinairement que les courbes calculées et observées s'écartent de la même façon dans le plus grand nombre des cas, de sorte que les erreurs du calcul ne faussent pas notablement les comparaisons.

La série suivante donne les formules pour calculer la relation entre la concentration de l'agent catalysant et la valeur de K, et chaque numéro représente une table comme le n° 16, c'est-à-dire un nombre de mesures de rapidité d'hydrolyse en chauffant à la température T avec des concentrations progressant et comprises entre les chiffres de la troisième colonne. Avec ces formules on peut calculer toutes les valeurs de K et on peut s'en servir pour dessiner des courbes représentant la progression des valeurs de K avec une augmentation de concentration.

Il est évident que le caractère des courbes dépend des valeurs α , et quand celles-ci sont identiques on peut superposer deux courbes avec de différentes valeurs de β en changeant l'échelle. Dans ces cas, les différences de β sont les logarithmes de facteurs qui expriment les relations de vitesse entre les constantes K. Ces différences pour une élévation de température de 10° sont données dans la colonne 6.

Quand les acides sulfoniques ne contiennent pas le groupe NH_2 , on remarque une régularité frappante dans la marche des observations.

Je désire ici discuter les principaux traits de ressemblance d'activité dans les corps de constitution semblable, tout en réservant, pour un mémoire plus détaillé, les formules et la description de certaines variétés dans les propriétés des acides sulfoconjugués qui ressortent d'une étude plus minutieuse.

	N°	T	C	α	β	$\Delta Bt.$	Erreur	a	b	B
Para toluène sulfonique + HCl.	1	160	3-6	222	$-\frac{+}{4.92}$	"	"			
	2	80	8.6-11.9	255	$-\frac{+}{6.824}$	"	$+\frac{15}{0.539}$			
Métaxylène sulfonique 1:2:4 + HCl	3	90	9.6-13.8	255	$-\frac{+}{5.383}$	"	$+\frac{5}{.464}$			
	4	100	4.1-7.6	255	$-\frac{+}{5.847}$	"	$-\frac{22}{.543}$			
	5	100	2.8-11.6	255	$-\frac{+}{5.827}$	"	$+\frac{20}{.543}$			
	6	110	2.0-11.2	255	$-\frac{+}{4.380}$	"	$+\frac{17}{.519}$			
	7	110.55	1.0-9.6	255	$-\frac{+}{4.375}$	"	$-\frac{30}{.519}$			
	8	120	4.1-9.9	255	$-\frac{+}{4.894}$	"	$+\frac{12.7}{.466}$			
	9	130	0.52-8.6	255	$-\frac{+}{3.360}$	"	$-\frac{5}{.464}$			
	10	140	0.51-7.4	255	$-\frac{+}{3.824}$	"	$+\frac{10}{.500}$			
	11	150	0.51-5.4	255	$-\frac{+}{2.324}$	"	$+\frac{8.5}{.408}$			
	12	160	0.23-4.0	255	$-\frac{+}{2.732}$	"	$-\frac{8.8}{.450}$			
	13	170	0.06-0.96	255	$-\frac{+}{1.191}$	"	$+\frac{6}{.440}$			
	14	180	0.06-0.49	255	$-\frac{+}{1.631}$	"	$+\frac{4.5}{.457}$			
Para xylène sulfonique + HCl.	15	120	4.1-11.1	255	$-\frac{+}{5.500}$	"	$+\frac{12.8}{.482}$			
	16	130	5.1-9.8	255	$-\frac{+}{5.992}$	"	$+\frac{8}{.461}$			
	17	140	2.0-11	255	$-\frac{+}{4.443}$	"	$+\frac{6}{.482}$			
	18	150	2.0-8.5	255	$-\frac{+}{4.925}$	"	$+\frac{5.5}{.412}$			
	19	160	2.9-8.5	255	$-\frac{+}{3.337}$	"	$+\frac{17}{.457}$			
	20	170	.96-6.	255	$-\frac{+}{3.784}$	"	$+\frac{18}{.423}$			
	22	180	0.05-5.	255	$-\frac{+}{2.207}$	"	$+\frac{15}{.423}$			

	N ^{os}	T	C	α	β	$\Delta Bt.$	Erreur	a	b	B
Mésitylène sulfonique + HCl.	22	80	.54—7.7	325	— 3.220	»	+ 8.5			
						.506				
	23	90	.53—6.4	325	— 3.726	»	+ 8.0			
						.504				
	24	100	.09—8.2	325	— 2.216	»	17 +			
	25	100	.5—4.4	325	— 2.216	»	23 +			
	26	100	.1—5.3	325	— 2.216	»	10 +			
	27	100	.6—5.4	325	— 2.201	»	6 +			
	28					.500				
	29	110.6	.09—3.0	325	— 2.731	»	10 —			
						.456				
	30	120	.09—1	325	— 1.187	»	05 —			
	31	130	.005—09	400	— 1.816	»	12 —			
	32	130	.09—.99	325	— 1.618	»	2 —			
						.496				
Acide pseudocumène sulfonique. + HCl	33	140	.03—.2	325	— 0.00	»	18 +			
	34	140	.09—1.0	325	— 0.024	»	4 +			
	35	90	4.2—11.4	255	— 5.589	»	20 +			
						569				
	36	100	.6—11.6	255	— 4.158	»	18.4 +			
	37	100	4.1—11.3	255	— 4.156	»	18.7 +			
	38	110	2.0—9.9	255	— 4.683	»	8 +			
						499				
	40	120	3.—8.7	255	— 3.182	»	3.3 +			
	41	130	1.—7.4	255	— 3.671	»	7 +			
						472				
	42	140	.51—6.2	255	— 2.143	»	11.4 +			
	43	150	.09—3.	255	— 2.643	»	6 —			
	44	160	.06—1.9	255	— 1.020	»	19 +			
	45	170	.05—.53	255	— 1.532	»	12.4 +			
	46	180	.05—.49	255	— 1.807	»	22 +			
						275				

	N°.	T	C	α	β	$\Delta Bt.$	Erreur	a	b	B
Acide Trichlorobenzène sulfonique 1:2:3. + HCl	47	140	5.2—11.	255	— 5.853	— "	+ 7			
Acide Tribromobenzène sulfonique symétrique. + HCl	48	130	5.2—11.0	255	— 5.463	— "	+ 14			
	49	140	5.2—11.	255	— 5.892	— "	+ —11			
	50	150	5.1—10.9	255	— 4.338	— "	+ —11			
	51	160	1.9—10.8	255	— 4.722	— "	— 20			
	52	170	1.9—10.5	255	— 3.150	— "	— —14.6			
	53	180	1.9— 7.2	255	— 3.558	— "	+ —12.8			
Acide β -Naphtalène sulfonique + HCl	54	130	6.3—11	255	— 6.884	— "	+ 13			
	55	140	6.2—10.9	255	— 5.365	— "	+ 31.6			
	56	150	5.1—10.9	255	— 5.829	— "	+ —18			
	57	160	4.3—10.8	255	— 4.238	— "	— 23			
	58	160	2.9— 8.4	255	— 4.692	— "	— —19.5			
	59	180	.95— 3.9	255	— 3.155	— "	— 19			
	60	190	.94— 3.9	255	— 2.555	— "	— 15			
	60a	218	.05— 5	255	— "	— "				
Acide Métoxyène sulfonique. + HBr	61	100	1.1—8.2	325	— 5.760	— "	— 17.6			
					— .584	— "				
	62	110	1.1—8.2	325	— 4.344	— "	+ 14			
	64	120	0.5—6.5	325	— 76	— "	+ 3			
					— 4.820	— "				
	64	130	0.52—6.5	325	— 3.324	— "	+ 5			
	65	140	0.52—6.5	325	— 3.775	— "	+ 12			
	66	150	0.52—3.4	325	— 2.287	— "	— 9			
Acide Paraxylène sulfonique. + HBr	67	160	0.12—2.1	325	— 2.757	— "	— 12			
	68	130	3.4—6.5	325	— 5.947	— "	+ 10.5			
	69	140	3.4—6.4	325	— 5.417	— "	— 3			
	70	150	1.0—6.1	325	— 4.885	— "	+ 7.7			
	71	160	1.0—4.8	325	— 3.345	— "	— 7.5			

	N°s	T	C	α	β	$\Delta Bt.$	Erreur	a	b	B
Acide Mésitylènesulfonique. + HBr	72	80	.55—6.7	360	$\frac{+}{3.270}$	"	$\frac{-}{23}$			
	73	90	.54—5.0	360	3.780	510	13			
	74	100	1.0—4.9	360	2.281	501	16			
	85	110.8	.06—3.4	360	2.780	499	13			
	76	120	.1—1.0	360	1.925	445	$\frac{+}{15}$	325	325	$\frac{-}{1.34}$ 12
	77	130	.07—1.0	360	1.650	425	$\frac{+}{10}$	325	325	1.63
	78	130	.09—1.0	360	1.650	"	$\frac{+}{20}$	325	325	0.637 380
	79	140	.03—0.5	"	"	"	"	325	325	0.017
	80	140	.09—1.1	"	"	"	"	325	325	0.043
Acide Pseudocumène sulfonique. + HBr	81	110	1.1—6.6	325	4.600	"	$\frac{-}{9}$			
	82	120	2.2—8.4	325	3.103	503	$\frac{+}{10}$			
	83	130	1.0—6.5	325	3.620	517	$\frac{+}{14}$			
	84	140	.52—4.8	325	2.126	506	$\frac{+}{22}$			
	85	150	.14—2.1	325	2.659	533	$\frac{+}{12}$			
	86	160	.09—1.0	325	1.121	462	$\frac{+}{64}$			
Acide Mésitylènesulfonique. + HI	87	100	.13—1.2	410	2.346	"	$\frac{+}{11}$			
	88	110	.13—1.2	410	2.872	526	$\frac{+}{7}$			
Acide Paraxylènesulfonique. + H ² SO ⁴	89	140	3.0—9.6	290	4.210	"	$\frac{+}{10}$			
Acide Mésitylènesulfonique. + H ² SO ⁴	90	100	.55—6.0	325	2.000	"	28			
Acide Pseudocumène sulfonique. + H ² SO ⁴	91	100	3.0—11.	325	5.730	"	$\frac{+}{36}$			
Acide Sym. tribromobenzène sulfonique. + H ² SO ⁴	92	140	5.9—12.5	300	5.200	"	$\frac{-}{17}$			
	93	150	3.9—12.5	300	5.610	410	$\frac{+}{9}$			

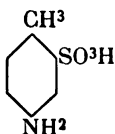
∴ C = 12.5 à 140° = 7.94 Mol kilo = 77.8 pour cent H²SO⁴.

Les tables n^{os} 1 à 60 font voir que la courbe des constantes de rapidité d'hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique est de même forme pour tous les corps examinés avec exception des dérivés du mésitylène qui donnent une valeur supérieure pour α . Il faut dire cependant que l'étude détaillée montrera un désaccord entre les formules et les observations qui est seulement négligeable, quand il s'agit de l'exposition sommaire que je veux présenter en vue d'une nouvelle hypothèse pour expliquer l'action dite catalytique.

L'acide mésitylènesulfonique a pour α une valeur notablement différente = 325, mais on peut voir que la courbe est très semblable aux précédentes. Les divergences des courbes pour les n^{os} 61 à 93 sont du même ordre. Ainsi, on peut dire que l'effet catalysant d'une molécule d'un acide quelconque de la série HCl, HBr, HI ou H²SO⁴ est semblable, et quand on augmente la concentration d'une molécule depuis 1 jusqu'à 13, l'accélération de rapidité de réaction qui en suit est calculée en multipliant la constante de rapidité correspondante avec la concentration inférieure par un facteur compris entre 1,86 et 4,76 qui se laisse facilement calculer pour chaque corps et chaque degré de concentration suivant les formules des tables ci-dessus.

Les tables indiquent clairement que l'hydrolyse marche plus vite dès que l'on introduit les groupements CH³ dans la chaîne du benzène et que la position ortho ou para relative au groupe SO³H favorise l'activité, tandis que la position méta exerce peu d'influence.

La substitution dans la même place de NH² au lieu de CH³ retarde notablement la vitesse d'hydrolyse. Ainsi l'acide paraxy-lènesulfonique avec l'acide chlorhydrique à concentration 5, à 160°, les hydrolyse environ 370 fois plus vite que l'acide



et il est à noter que la relation entre vitesse et concentration, qui a été bien établie pour tous les dérivés du benzène qui ne contiennent pas NH², n'a aucune ressemblance avec les courbes qui expriment cette relation pour les dérivés contenant NH².

Les tables permettent aussi d'établir des relations entre l'acti-

tivité des divers agents catalysants HCl , HBr , HI , H^+SO_4 ; mais les conclusions que l'on pourrait tirer des faits semblent avoir peu de portée pour l'hypothèse que je désire présenter et on peut les laisser de côté pour le moment.

Voici les considérations théoriques sur l'hydrolyse des acides sulfoconjugués qui sont suggérées par ces faits. Pour des dissolutions qui contiennent plus d'une gramme-molécule par litre, la loi généralement acceptée, qui admet que l'action catalysante est proportionnelle, non pas au nombre des molécules, mais à celui des ions en liberté dans la dissolution, n'est plus applicable ; et dans le cas des fortes concentrations — 5 à 10 molécules — cette loi donnerait des chiffres pour la constante d'activité éloignés de plusieurs centaines de fois des données expérimentales.

Essayons une autre hypothèse, qui ne se sert pas du mot « catalyse » et qui cherche à rendre compte des phénomènes en comparant l'hydrolyse d'un acide sulfonique aux réactions entre les ions d'un acide et d'une base. La dissociation ordinaire, et bien étudiée, d'un acide sulfonique donne naissance aux ions $\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}_3^- : \text{H}^+$ et on ne voit pas pourquoi ces groupes devraient s'unir à l'eau pour former $\text{C}^6\text{H}_5 + \text{SO}_3\text{H}^+$.

On peut cependant concevoir l'addition de l'eau aux ions $\text{C}^6\text{H}_5^+ : \text{SO}_3\text{H}^-$ si ces groupes peuvent également se former, même en quantité très restreinte ; et on peut rattacher les rapports de rapidité d'hydrolyse à la proportion de ces ions, qui se formeraient par une dissociation secondaire.

Cette manière de présenter la marche de l'hydrolyse des acides sulfoconjugués, et peut-être d'autres corps, permet d'écarter la notion vague de catalyse, et d'attribuer l'accélération remarquable de rapidité d'action dans les dissolutions concentrées à une tendance des substances actives à augmenter la proportion des ions, C^6H_5 (et leurs dérivés) en modifiant les tensions de la dissociation ionique.

On pourrait même chercher à établir une certaine analogie avec les phénomènes bien connus des tensions de vapeurs qui dépendent de la constitution des dissolutions. Admettons, dans le cas d'une dissolution qui contient des quantités plus ou moins fortes des acides forts, et une très faible proportion — 0^m⁰¹,05 — d'un acide sulfonique, que ce dernier soit capable d'une dissociation primaire I et secondaire II.

La dissociation I, en $\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}_3^- : \text{H}^+$ doit être restreinte par la ten-

sion de tous les ions H^+ présents et dont le plus grand nombre provient des acides forts HCl , H^+SO_4 .

La dissociation secondaire $\text{II} = \text{C}^6\text{H}_5^+ : \text{SO}_3\text{H}^-$ pourrait, dans ces circonstances, tendre à devenir plus importante, et, de cette manière, la quantité des seuls corps capables d'agir dans l'hydrolyse serait augmentée.

Il est vrai que ces suppositions manquent de précision et qu'elles ont peu de portée, relativement aux propriétés physiques des solutions, puisqu'on n'a pas réussi à lier les données expérimentales par une analyse mathématique avec les tensions des ions à des concentrations diverses, et si j'ose présenter cette hypothèse d'une dissociation secondaire à la considération de la *Société chimique*, en défaut de preuves positives, c'est que, même en étant défectueuse ou fausse, elle peut néanmoins être utile pour indiquer la direction où on doit chercher une explication des phénomènes quantitatifs de l'hydrolyse, et surtout parce qu'elle sert à classer et expliquer des propriétés qualitatives, très curieuses, des acides sulfoconjugués.

Pour l'étude de cette dernière question, il m'a paru possible de trouver des conditions d'expériences aptes à reconnaître si la décomposition en C^6H_5^+ et SO_3H^- est semblable à la séparation du chlore du perchlorure de phosphore, ou bien si elle dépend d'une véritable dissociation ionique, comme celle du chlorure de potassium en dissolution aqueuse. A cette fin, j'ai cherché à changer par la substitution par CH_3 , ou par Br , le caractère du groupe C^6H_5 pour le rapprocher d'un côté vers celui des éléments électropositifs (1) et de l'autre côté, vers celui du phosphore. Les corps résultants qui sont les plus favorables à l'expérience sont les acides mésitylènesulfonique et tribromobenzènesulfoniquesymétrique.

En comparant la rapidité d'hydrolyse à 140° en présence de l'acide chlorhydrique à degrés de concentration égaux, j'ai trouvé que le premier acide s'hydrolyse 14,000 fois plus vite que le second, résultat qui démontre que le groupe SO_3H se sépare beaucoup plus facilement d'un groupe électropositif $\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ que d'un groupe plus électronégatif $-\text{C}^6\text{H}_2\text{Br}_3$, et qui laisse supposer une dissociation ionique, comme celle du chlorure de potassium.

(1) On raisonne d'après l'analogie des ammoniacques composées où un remplacement d'hydrogène par méthyle fortifie les propriétés électropositives de ces corps, de sorte que le triméthylammonium acquiert des propriétés d'un métal du groupe alcalin.

plutôt qu'une dissociation en molécules, comme celle du perchlore de phosphore.

Ces données sont calculées par les formules des tables ci-dessus, et des calculs semblables permettent d'estimer les différences de rapidité d'hydrolyse (ou, en d'autres mots, les différences d'activité des dérivés du groupe C^6H^5), qu'on peut produire en variant les substitutions, et les positions relatives à SO^3H , dans la chaîne du benzène. Ces faits seront discutés dans un mémoire qui donnera tous les détails expérimentaux, et il n'y a place ici que pour une seule remarque sur l'effet de l'introduction de NH^2 dans le groupe C^6H^5 . Les tables démontrent, pour ce cas, qu'une toute autre allure est donnée à la réaction : et l'on voit que l'accroissement de vitesse avec la concentration d'un agent « catalyseur » est faible ou négatif, et sans relation simple. Ces propriétés ne se laissent pas prévoir en détail par l'hypothèse d'une dissociation ionique, mais on peut les expliquer d'une manière générale, en admettant que la dissociation est entravée par l'union des ions $C^6H^5NH^2$ avec les acides présents dans la dissolution.

On voit que l'hypothèse proposée est un essai de donner une idée précise à la conception que l'activité d'une réaction ne dépend pas directement des masses des matières, mais de la séparation d'une substance active. M. Arrhenius a fondé toute une chimie nouvelle, en présentant cette idée ingénieuse, et surtout en démontrant que les ions furent, dans beaucoup de réactions, les corps actifs, et on a su ensuite déterminer leurs proportions, leurs mouvements et leurs propriétés physiques et chimiques.

Dès qu'on mélange deux solutions (d'un acide et d'une base, par exemple) contenant des ions en liberté, la durée de la réaction est une période inappréciable en comparaison avec le temps nécessaire pour obtenir le mélange ; ainsi, on doit conclure que, si une réaction ionique se prolonge pendant des heures ou des semaines, comme il est le cas pour l'hydrolyse des acides sulfoniques, la proportion de la matière, qui est en état d'ions propres à agir, doit être très restreinte ; par conséquent, on ne peut espérer à avoir des mesures des propriétés physiques des ions $-C^6H^5$ et ses dérivés, et la probabilité de leur existence peut être indiquée seulement par des réactions chimiques, comme j'ai essayé de le faire.

A part les considérations d'ordre théorique, l'étude de l'hydrolyse des acides sulfoconjugués présente un intérêt considérable, puisqu'elle offre le seul exemple d'une série de corps qui se laisse traiter par les acides fortement concentrés sans que des réactions secondaires viennent troubler les résultats, et parce qu'une rela-

tion nette entre la concentration des corps actifs et la constante de rapidité se laisse exprimer par une formule mathématique.

J'ai voulu étendre cette étude à d'autres classes de corps, mais, jusqu'ici, je n'ai trouvé que le classique exemple du sucre pour rechercher la réaction d'acides très concentrés. C'est seulement en opérant à zéro, et en refroidissant d'abord l'acide chlorhydrique à -20° , qu'on peut faire l'inversion du sucre en présence d'un acide à concentration 5 ou 6. Il se forme, dans ces conditions, très peu de produits secondaires et la relation entre la concentration de l'acide chlorhydrique et la constante de rapidité de l'inversion donne une équation de même forme que pour les acides sulfoniques.

N° 140. — Sur les gaïacol et vératrol monoiodés;
par **MM. E. TASSILLY et J. LEROIDE.**

1. Paraïodogaïacol.

En faisant réagir l'iode sur une solution alcaline de gaïacol, Messinger et Vortmann (1) ont obtenu un précipité brun café contenant un léger excès d'iode sur la formule d'un dérivé monoiodé.

Les essais de préparation que nous avons tentés nous ont fourni des corps contenant des proportions d'iode extrêmement variables. La méthode électrochimique n'a pas donné de meilleurs résultats.

Les procédés de purification que l'on peut appliquer à ce produit qui rappelle l'aristol, par son aspect et ses caractères, ont eu pour effet d'amener une diminution considérable de la teneur en iode. Il en résulte qu'on ne peut considérer ce corps comme une espèce défluie.

Après de nombreux échecs nous sommes parvenues à préparer, avec un excellent rendement, un gaïacol iodé cristallisé et incolore en nous plaçant dans des conditions un peu spéciales que nous allons indiquer.

Le procédé (2) consiste à traiter les dérivés acidylés du gaïacol par l'iode et l'oxyde de mercure en présence d'agents déshydratants. C'est ainsi que l'acétylgaïacol et le benzoïlgaïacol donneront respectivement l'acétyliodogaïacol et le benzoïliodogaïacol facilement transformables en iodogaïacol par saponification à l'aide des alcalis.

(1) *D. ch. G.*, t. 89, p. 2320.

(2) Brev. franç. 371932.

Si la fonction phénolique libre du gaïacol n'est pas protégée par un reste acidylé, les produits obtenus sont amorphes colorés et impurs.

En l'absence de déshydratants, l'iode et l'oxyde de mercure, agissant sur l'acidylgaïacol, ne donnent que de faibles rendements en produits purs. Le meilleur déshydratant, parmi ceux qui ont été essayés par nous, est sans contredit l'anhydride acétique.

En augmentant la proportion d'anhydride acétique nécessaire pour absorber l'eau formée pendant la réaction, les rendements s'élèvent à 80-90 pour cent.

Préparation du gaïacol monoïodé. — Dans un ballon de 2 litres chauffé au bain marie et muni d'un réfrigérant à reflux on place 500 gr. de tétrachlorure de carbone, 100 gr. d'acétylgaïacol et 50 gr. d'anhydride acétique, puis on ajoute peu à peu et en agitant fréquemment 200 gr. d'iode et 100 gr. d'oxyde de mercure finement pulvérisé et tamisé. On ne doit ajouter une nouvelle quantité d'iode que lorsque la précédente a réagi complètement, ce qui se constate à la décoloration de la solution.

La durée de la préparation est de neuf heures environ. A la fin, la liqueur reste teintée en violet, l'oxyde ne la décolore plus et cesse de provoquer une vive réaction en tombant dans le liquide.

La quantité d'iode employé est très supérieure à la quantité théorique, cela tient à la formation d'un composé complexe, sans doute, l'acétoïodure de mercure signalé par M. Brunel. Cet acétoïodure n'a pas tendance à réagir sur une nouvelle molécule de dérivé acétylé comme M. Brunel l'a constaté à propos de ses travaux dans la série du cyclohexane.

Après son complet refroidissement, la solution est filtrée, pour séparer les composés mercuriques (oxyde, iodure et acétoïodure), lavée à l'eau puis avec une solution étendue de bisulfite de soude qui enlève les dernières traces d'iode.

Elle est enfin lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de soude calciné, et distillée au bain-marie bouillant. Le résidu constitue une masse liquide jaunâtre qui ne tarde pas à se prendre en cristaux presque blancs qui sont redissous après essorage dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, l'acétyliodogaïacol se dépose en cristaux fondant à 74°. Traité par trois ou quatre parties de soude liquide à 36° B, et chauffé au bain-marie, ce corps perd son groupe acétyle et donne le dérivé alcalin du gaïacol iodé qui reste en dissolution. En acidulant par l'acide chlorhydrique étendu, ajouté

peu à peu et en refroidissant, on insolubilise le gaïacol iodé qui se précipite intégralement.

Ce corps essoré à la trompe, lavé à l'eau et purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente suivant le degré de concentration de ce solvant sous la forme de petites aiguilles incolores ou de gros cristaux fondant dans les deux cas à 88° :

Analyses.

Gaïacol acétylé iodé $C^9H^9O^3I$.

	Calculé.	Trouvé.
Iode 0/0.....	43.5	44.28

Gaïacol iodé $C^7H^7O^2I$.

Iode 0/0.....	50.8	49.97
OCH ³ 0/0.....	12.40	12.73

On peut dans la préparation remplacer l'acétylgaïacol par le benzoylgaïacol en opérant toujours au sein du tétrachlorure de carbone et en présence d'anhydride acétique. Le benzoyliodogaïacol obtenu fond à $80-81^{\circ}$. Traité par les alcalis et CO^2 il donne le gaïacol iodé fondant à 88° . L'eau mère acidifiée par HCl donne de l'acide benzoïque.

Propriétés. — Le gaïacol iodé est légèrement soluble dans l'eau froide, un peu plus à chaud, légèrement entraînable par la vapeur d'eau.

Il est soluble dans les solvants organiques : alcool, éther, benzène, CS^2 , $CHCl^3$, CCl^4 , et dans les huiles grasses.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique mettent en liberté l'iode et donnent des dérivés sulfoné et nitré du gaïacol.

Constitution. — Dans le gaïacol iodé ; l'iode est en position para par rapport à l'hydroxyle.

Pour le démontrer nous avons opéré de la manière suivante.

M. Hans Rupe (1) a obtenu par oxydation du paranitrosogaïacol un nitrogaïacol cristallisé en longues aiguilles jaunâtres fondant à $103-104^{\circ}$.

M. Cousin (2) en nitrant l'acétylgaïacol en milieu acétique a obtenu un acétylnitrogaïacol fondant à $100-101^{\circ}$ qui, par saponification, a fourni un nitrogaïacol identique à celui décrit par Hans Rupe.

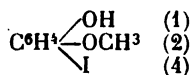
Par réduction de ce paranitrogaïacol on obtient un paramino-

(1) *D. ch. G.*, t. 30, p. 2441.

(2) *Journ. de ph. et chim.*, 6^e s., t. 9, p. 276.

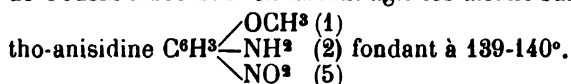
gaïacol diazotable et par conséquent susceptible de donner par l'action de l'acide iodhydrique sur le diazoïque un dérivé iodé dans lequel l'iode est en para par rapport au groupe hydroxyle.

Nous avons effectué cette réaction et le paraïodogaïacol obtenu s'est montré absolument identique au gaïacol iodé préparé par notre méthode. Celui-ci peut donc être représenté par la formule :



Récemment M. Ludwig Paul (1) a émis l'opinion que dans le nitrogaïacol de Cousin le groupe NO^2 était en position 5 par rapport à l'hydroxyle en se basant sur divers travaux, notamment ceux de M. Freyss (2) relatifs aux dérivés nitrés de l'anisidine.

Or cet auteur a obtenu un paranitrogaïacol fondant comme celui de Cousin à $103-104^\circ$ en faisant agir les alcalis sur la paranitro-ortho-anisidine



En outre, par réduction, ce corps donne une paradiamine. Il en résulte que, dans le nitrogaïacol, fondant à $103-104^\circ$ les groupes OH et NO^2 sont bien en position para.

La confusion peut provenir de ce fait que, dans le nitrogaïacol, le groupe NO^2 pourra occuper soit la position 4, soit la position 5, suivant que le groupe OH occupera la position 1 ou la position 2, mais les deux groupes OH et NO^2 restent toujours en para l'un par rapport à l'autre.

II. — Paraïodovératrol.

Préparation. — A 10 gr. de gaïacol iodé dissous dans 100 cc. d'alcool, on ajoute la quantité de sodium nécessaire pour faire le dérivé sodé, puis on chauffe en autoclave avec 10 gr. d'iodure de méthyle à la température de 90° pendant 8 heures.

On distille l'excès d'alcool et d'iodure de méthyle, puis on entraîne par un violent courant de vapeur d'eau. Il passe une huile qui est épuisée à l'éther, la solution étherée est traitée par la soude pour enlever les traces de gaïacol iodé, puis séchée sur du sulfate de

(1) *D. ch. G.* t. 39 p. 2778.

(2) *Chem. Centralblatt*, 1901, 1738.

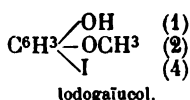
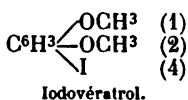
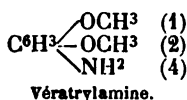
soude. Par évaporation spontanée elle donne des cristaux de paraïodovératrol fondant à 34-35°.

Analyses.

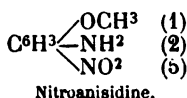
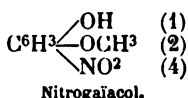
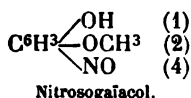
Io 0/0.....	49.4	48.10
OCH ³ 0/0.....	26.27	27.27

Ce corps est identique à l'iodovératrol obtenu en décomposant le sulfate du 4.-diazovératrol par la poudre de cuivre en présence d'iodure de potassium.

La constitution de la vératrylamine ayant été établie par M. Moureu (1) ces derniers faits confirment dans une certaine mesure. la constitution que nous avons adopté pour l'iodogaïacol.



Ces formules sont en harmonie avec les suivantes :



Les essais de déméthylation par les hydracides ou par le chlorure d'aluminium n'ont pas permis d'obtenir la pyrocatéchine iodée. Il y a toujours eu départ d'iode et formation de pyrocatéchine.

Enfin, quel que soit l'agent activant employé, il a été impossible d'obtenir des composés magnésiens dérivés du vératrol iodé.

Des expériences en cours d'exécution nous permettront d'indiquer dans un prochain mémoire, si notre méthode de préparation du gaïacol iodé est susceptible de généralisation.

(Ecole de physique et de chimie industrielles,
laboratoire de chimie organique.)

N° 141. — Condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires; par M. A. GUYOT.

L'acide oxalique a été employé presque au début de l'industrie des colorants du triphénylméthane pour en préparer un certain nombre de représentants. Dès 1859, Kolb et Schmitt d'une part, Persoz d'autre part obtiennent les acides rosolique et pararosolique

(1) *Annales de chimie et de physique*, 7^e s., t. 18, p. 76; 1899.

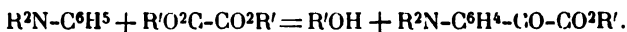
par condensation de l'acide oxalique avec les phénols et, en 1866, Girard et de Laire font breveter le bleu de diphénylamine par condensation de cet acide avec la diphénylamine. A côté de ces colorants qui ont eu leur époque de vogue et qui aujourd'hui sont encore fabriqués en petite quantité, je signalerai aussi quelques colorants de moindre importance observés par différents auteurs (Claus et Andreac, V. Bayer, Gukassianz) dans la condensation de l'acide oxalique avec la résorcine.

Pourtant, malgré les nombreux travaux dont a été l'objet cette faculté de condensation particulière à l'acide oxalique, on n'est pas encore fixé sur le mécanisme de cette réaction et on en donne les interprétations les plus diverses; un seul point est acquis : c'est bien l'acide oxalique qui apporte l'atome de carbone méthanique chargé de relier les trois noyaux phénylés de ces colorants.

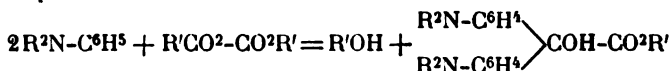
J'ai repris l'étude de cette réaction; en remplaçant l'acide oxalique par ses éthers et condensant ces derniers avec des amines aromatiques tertiaires en présence de chlorure d'aluminium, j'ai pu obtenir une série de produits de condensation plus ou moins avancée qui m'ont conduit, avec des rendements sinon quantitatifs, du moins très satisfaisants, à la préparation d'un certain nombre de colorants du di- et du triphénylméthane tels que l'auramine, les violets hexaméthylés ou hexaéthylés ou de produits se rattachant directement à ces colorants tels que la tétraméthyldiamidobenzophénone, les aldéhydes et les acides dialcoylamidobenzoïques, etc. etc.

J'ai pu saisir tous les termes de passage et, par conséquent, établir nettement le mécanisme de ces condensations qui s'opèrent en trois phases :

Lorsqu'on fait agir un éther oxalique sur une amine aromatique tertiaire en milieu dilué, à basse température et en présence d'une faible quantité de chlorure d'aluminium, on obtient tout d'abord un éther dialcoylamidophénylglyoxylique :

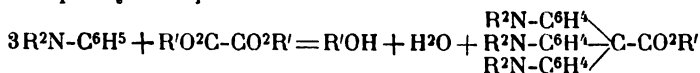


Cet éther disparaît rapidement et fait place à un produit de condensation plus avancée, un éther tétraalcoyldiamidodiphénylglycolique, dès que la température s'élève ou qu'on opère en milieu plus concentré :



Enfin, à plus haute température et en présence d'un large excès

de chlorure, cet éther disparaît à son tour et l'on obtient comme produit de condensation ultime l'éther d'un acide hexalcoyltriamidotriphénylacétique :



Ces trois catégories de composés, éthers glyoxyliques, éthers glycoliques et éthers triphénylacétiques jouissent d'une propriété commune des plus importantes : Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, ils perdent exactement une molécule d'oxyde de carbone (1) et donnent quantitativement :

Les éthers glyoxyliques : des acides dialcoylamidobenzoïques $R^2N-C^6H^4-CO^2H$;

Les éthers glycoliques : des tétraalcoyldiamidobenzophénones $R^2N-C^6H^4-CO-C^6H^4-NR^2$;

Les éthers acétiques : des hexaalcoyltriamidotriphénylcarbinols $(R^2N-C^6H^4)^3C-OH$.

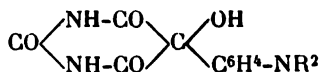
Or, ces produits de décomposition sont précisément les termes qui prennent naissance par condensation du gaz phosgène avec les amines aromatiques tertiaires et qu'on prépare aujourd'hui industriellement par cette méthode.

Nous disposons donc, grâce aux éthers oxaliques, d'un nouveau procédé permettant de préparer ces trois classes de composés sans employer le chlorure de carbonyle d'un maniement si pénible.

J'appellerai l'attention sur ce nouveau mode de préparation des éthers dialcoylamidophénylglyoxyliques; on sait, en effet, tout l'intérêt que présentent ces composés grâce à l'extrême plasticité de leur molécule; nous en connaissions déjà deux procédés de préparation : l'un, dû à Michler et Hanhardt (2), consiste à condenser les éthers chloroxaliques avec les amines aromatiques tertiaires :



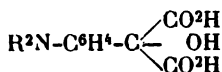
l'autre, beaucoup plus général et de date plus récente, fait l'objet du brevet allemand N° 117021; il prend comme point de départ les produits de condensation que forme l'alloxane avec les amines aromatiques. Ces produits qui répondent à la formule générale :



(1) BISTRZYCKI et SIEMIRADZKI. Sur l'élimination de l'oxyde de carbone en général (*D. ch. G. t.* 39, p. 51; 1906).

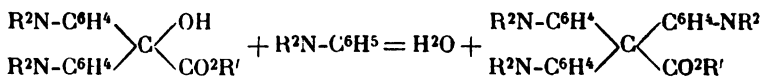
(2) *D. ch. G. t.* 10, p. 2081; 1877.

se scindent sous l'influence des alcalis en ammoniaque, acide carbonique et acides p. amidophényltartroniques :



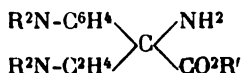
Ces derniers, traités par les oxydants, perdent une molécule d'eau, une molécule d'acide carbonique et donnent les acides p. amidophénylglyoxyliques correspondants. Toutefois, ces deux procédés sont également peu pratiques, le premier en raison de la difficulté que présente la préparation des éthers chloroxaliques, le second en raison de la rareté relative de l'alloxane. Grâce à cette faculté de condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires, ces acides dialcoylamidophénylglyoxyliques sont aujourd'hui facilement accessibles.

Les éthers glycoliques, deuxième terme de condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires sont des hydrols au même titre que l'hydrol de Michler; comme ce dernier, ils se dissolvent en bleu dans l'acide acétique et se condensent facilement avec un grand nombre d'amines pour donner des dérivés du triphénylméthane. Mais tandis que les produits de condensation obtenus avec l'hydrol de Michler sont des leucodérivés qu'il faut oxyder ultérieurement pour transformer en colorants, opération souvent assez délicate, les produits de condensation obtenus avec les éthers glycoliques ne sont autres que des dérivés de l'acide triphénylacétique :



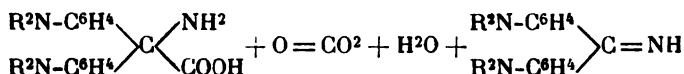
et présentent l'avantage de se transformer directement et quantitativement en colorants au contact de l'acide sulfurique concentré par perte d'une molécule d'oxyde de carbone.

Le voisinage d'un groupe carboxylé confère aussi à l'hydroxyle de ces éthers glycoliques une mobilité qu'on ne retrouve pas dans l'hydrol de Michler. Au contact de l'ammoniaque aqueuse, étendue et froide, ils échangent aussitôt leur hydroxyle contre un groupe NH^2 et donnent ainsi quantitativement des leucoauramines exocarboxylées du type.



Il suffit de saponifier ces éthers et d'oxyder par le ferricyanure

de potassium la solution alcaline ainsi obtenue pour préparer les auramines correspondantes avec des rendements sensiblement quantitatifs.



Ces différents éthers glyoxyliques, glycoliques et triphénylacétiques sont très stables vis-à-vis de la chaleur et peuvent être distillés dans le vide sans altération. Il n'en est pas de même des acides correspondants; certains d'entre eux, en particulier les acides triphénylacétiques, se décomposent déjà à base température et il y a lieu d'insister sur cette instabilité des acides opposée à la stabilité des éthers. On peut admettre, en effet, que le bleu de diphenylamine, les acides rosolique et pararosolique et, d'une façon générale, tous les colorants obtenus par condensation de l'acide oxalique avec les amines ou les phénols prennent naissance par un processus de réactions analogue à celui que nous venons d'esquisser; toutefois, les acides qui se forment intermédiairement étant beaucoup moins stables que leurs éthers perdent aussitôt de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone et cette instabilité explique à la fois les mauvais rendements en colorants et l'impossibilité où l'on s'est trouvé jusqu'alors d'isoler des composés intermédiaires capables de jeter quelque lumière sur le mécanisme de ces condensations.

(Institut chimique de Nancy.)

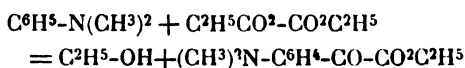
N° 142. — Condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium; par M. A. GUYOT.

La faculté de condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires, dont j'ai donné les principales caractéristiques dans le mémoire précédent, semble très générale; je l'ai observée avec tous les éthers oxaliques et toutes les amines tertiaires sur lesquelles j'ai eu l'occasion d'opérer et je me réserve de décrire, dans une prochaine note, les nombreux produits de condensation que j'ai pu ainsi préparer. Comme je l'ai fait remarquer, la nature des produits obtenus varie avec la proportion des composants mis en œuvre, avec la durée de l'expérience, la température et la dilution du milieu, en un mot est fonction d'un certain nombre de facteurs que je me propose de préciser dans la présente

note en étudiant avec quelques détails la préparation des différents termes de condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline.

p. Diméthylamidophénylglyoxylate d'éthyle : $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$.

Ce composé constitue le premier terme de l'action de l'oxalate d'éthyle sur la diméthylaniline :



et s'obtient avec un rendement dépassant 60 0/0 du rendement théorique lorsqu'on opère dans les conditions suivantes : à une solution de 80 gr. de chlorure d'aluminium dans 150 gr. d'éther anhydre, on ajoute rapidement et en agitant vivement, une solution de 30 gr. d'oxalate d'éthyle et de 49 gr. de diméthylaniline dans 150 gr. d'éther anhydre; une vive réaction se déclare, l'éther entre en ébullition et se colore en brun foncé. Lorsque la réaction est calmée, on décompose le produit par de la glace; tout l'éther glyoxylique et la diméthylaniline en excès passent dans la solution éthérée. Cette dernière, séchée, filtrée et concentrée, laisse un résidu qu'on traite par un courant de vapeur d'eau, l'éther glyoxylique n'étant pratiquement ni saponifiable ni entraînable par la vapeur. Il reste une huile jaune que se solidifie vers 90° et qui représente l'éther diméthylamidophénylglyoxylique presque chimiquement pur. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de magnifiques feuilletés jaunes, fondant à 95° que nous avons identifiés avec un échantillon d'éther préparé par la méthode de Michler et Hanhardt (1).

Analyses.

- I. 0,2414 de substance ont donné 0,1551 de H_2O et 0,5687 de CO^2 .
 II. 0,2653 de substance ont donné 15,8 cc. de N mesuré humide à 20° sous $\text{H}_0 = 755,9$.

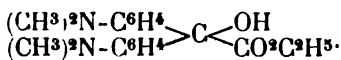
	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{NO}^2$.	Trouvé.
H 0/0	6.79	7.14
C 0/0	65.16	65.37
N 0/0	6.33	6.69

Chauffé vers 120° avec de l'acide sulfurique concentré, cet éther perd une molécule d'oxyde de carbone et donne de l'acide diméthylamidobenzoïque avec un rendement pratiquement quantitatif

(1) *D. ch. G.* t. 10, p. 2081, 1877.

ainsi que cela ressort de l'expérience suivante : 22^{gr},1 (1/10 de mol.) d'éther diméthylamidophénylglyoxylique sont dissous dans 200 gr. d'acide sulfurique concentré; la solution sulfurique jaune pâle ainsi obtenue chauffée au bain d'huile dégage vers 120° de l'oxyde de carbone en abondance et la décomposition est totale en quelques minutes. On verse le produit de la réaction sur de la glace, étend d'eau, porte à l'ébullition et neutralise à chaud l'acide sulfurique par un excès d'acétate de soude; l'acide diméthylamido-benzoïque se précipite aussitôt en petits cristaux blancs, présentant sans autre purification le point de fusion (235°) de l'acide pur. Après refroidissement de la liqueur, on récolte 15^{gr},5 de produit cristallisé (théorie 16^{gr},5).

Tétraméthyldiamidophénylglycolate d'éthyle



Ce composé se rencontre comme produit secondaire dans la préparation de l'éther glyoxylique précédent; on le trouve dans la portion aqueuse provenant de la décomposition par la glace du produit de la réaction et on reconnaît sa présence à la coloration bleue intense qu'il communique à cette portion. Pour l'isoler, il suffit d'ajouter à la liqueur un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de zinc; le chlorozincate se précipite aussitôt en fines aiguilles mordorées d'où il est facile d'extraire la base libre. Toutefois, lorsqu'on se propose de préparer spécialement ce produit, il est préférable de modifier les proportions précédentes et d'opérer comme suit : On introduit dans un ballon de trois litres 29 gr. d'oxalate d'éthyle, 80 gr. de diméthylaniline et 100cc. d'éther anhydre; puis on ajoute brusquement et en une seule fois 81 gr. de chlorure d'aluminium dissous dans 200cc. d'éther anhydre. Une vive réaction se produit; la plus grande partie de l'éther distille; il peut être récolté et servir de suite pour une nouvelle opération. Quand la réaction est calmée, on ajoute 500cc. d'éther ordinaire et on décompose le contenu du ballon par de la glace, en évitant toute élévation de température. La couche éthérée est jaune, elle renferme l'excès de diméthylaniline mis en œuvre et une quantité assez considérable d'éther diméthylamidophénylglyoxylique qui a échappé à une condensation plus profonde. La couche aqueuse est d'un bleu verdâtre; elle renferme tout l'éther glycolique à l'état de chlorhydrate; souvent une portion de ce dernier se dépose en petits cristaux verts et brillants, ressemblant à l'oxyde de chrome

cristallisé. On étend la couche aqueuse d'eau glacée jusqu'à dissolution complète du chlorhydrate, on ajoute une certaine quantité de chlorure de zinc en solution, puis de l'eau saturée de chlorure de sodium; le chlorozincate du colorant se précipite en petits cristaux mordorés qu'on essore et lave avec de l'eau saturée de chlorure de sodium, liquide dans lequel il est complètement insoluble.

Pour isoler la base libre, il suffit d'abandonner à elle-même la solution aqueuse, bleu intense, de ce chlorozincate. Elle se décolore spontanément par hydrolyse au bout de quelques heures et laisse déposer des cristaux d'hydrol absolument pur; les eaux-mères, neutralisées par un excès de soude, en donnent une seconde portion presque aussi pure que la première.

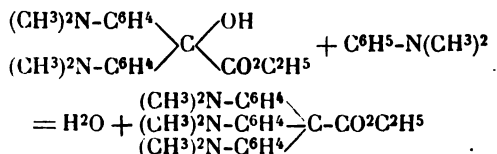
Le tétraméthylidiamidophénylglycolate d'éthyle cristallise dans l'alcool bouillant en beaux prismes incolores et transparents fondant à 112° et jaunissant très rapidement à la lumière.

Analyses.

- I. 0,2705 de substance ont donné 0,1947 de H₂O et 0,6931 de CO₂.
- II. 0,2624 de substance ont donné 19^{cc},3 de N mesuré humide à 22° sous H₀ = 763.

	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² N ² O ² .	Trouvé.
H 0/0	7.60	7.99
C 0/0	70.17	69.88
N 0/0	8.18	8.32

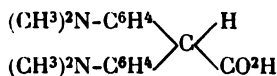
Le produit est soluble en bleu dans l'acide acétique cristallisable; la coloration augmente à chaud et diminue par refroidissement; on sait que l'hydrol de Michler présente également cette particularité. Ces solutions acétiques additionnées d'une molécule de diméthylaniline se décolorent à chaud en quelques minutes et en étendant d'eau on obtient une abondante cristallisation d'un produit blanc qui n'est autre que l'hexaméthyltriamidotriphénylacétate d'éthyle, étudié plus loin, formé d'après l'équation :



Le produit est très pur et le rendement sensiblement théorique. La même condensation s'observe encore lorsqu'on chauffe le mélange des composants en solution aqueuse légèrement acidulée, mais le rendement est moins satisfaisant.

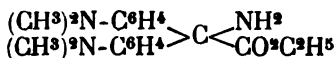
Le tétraméthylamidophénylglycolate d'éthyle est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune intense; lorsqu'on chauffe cette solution au bain d'huile, vers 140°, on observe un dégagement régulier d'oxyde de carbone qui cesse après quelques minutes de chauffe. Le produit de la réaction versé sur de la glace, étendu d'eau et neutralisé à l'ébullition par un excès d'acétate de soude donne une précipitation de feuillets nacrés, légèrement verdâtres, fondant à 172° et constitués par la tétraméthylamidobenzophénone absolument pure. Le rendement atteint 97-98 0/0 du rendement théorique.

L'éther tétraméthylamidophénylglycolique est facilement saponifiable par la potasse alcoolique, mais on rencontre quelques difficultés pour isoler l'acide correspondant qui semble assez peu stable; nous n'en avons pas poursuivi l'étude; nous mentionnerons seulement qu'après les tentatives infructueuses de Hugo Weil (1) pour préparer cet acide par oxydation de :



Albrecht (2) en a pu préparer le sel de sodium par saponification de l'exocyanleucauramine.

Tétraméthylamidophénylamidoacétate d'éthyle



Lorsqu'on précipite par l'ammoniaque étendue la solution *encore bleue* du chlorozincate de l'hydrol précédent, on obtient, au lieu de la base carbinolique attendue, de petits cristaux excessivement solubles dans l'alcool à 95° et qui se déposent, par refroidissement de leur solution dans l'alcool à 50°, en larges feuillets incolores, fondant à 96-97°, et jaunissant rapidement à la lumière.

Analyses.

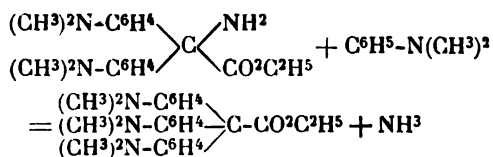
- I. 0,2599 de substance ont donné 0,1870 de H₂O et 0,6674 de CO₂.
 II. 0,2117 de substance ont donné 22^{cc},4 de N mesuré humide à 21° sous H₀ = 761,5.

	Calculé pour C ²⁰ H ²⁷ N ² O ³ .	Trouvé
H 0/0	7.92	8.00
C 0/0.....	70.38	70.02
N 0/0	12.3	12.00

(1) *D. ch. G. t.* 27, p. 1408; 1894.

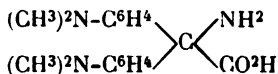
(2) *D. ch. G. t.* 27, p. 3294; 1894.

Il résulte de ces analyses que notre produit dérive de l'hydrol précédent par substitution de l'hydroxyle carbinolique par NH^2 . C'est donc une leucoauramine et, comme toutes les leucoauramines connues, il se dissout en bleu dans l'acide acétique cristallisable et se condense avec les amines aromatiques tertiaires en donnant, par perte d'une molécule d'ammoniaque, des dérivés du triphénylméthane. En particulier, lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange équimoléculaire de diméthylaniline et de l'éther précédent, au sein de l'acide acétique concentré, la coloration bleue disparaît en quelques minutes et, par addition d'eau, on précipite des cristaux blancs d'éther hexaméthyltriamidotriphénylacétique formé avec un rendement rigoureusement théorique d'après l'équation :



La même condensation s'effectue encore, mais avec des rendements moins satisfaisants, lorsqu'on chauffe au bain-marie les deux corps, en solution aqueuse légèrement acidulée.

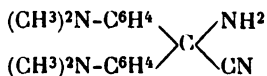
Traitée à chaud par une solution alcoolique de soude, cette leucoauramine se saponifie presque instantanément, et le sel de sodium du nouvel acide cristallise aussitôt en fines aiguilles blanches qui remplissent tout le liquide. L'acide acétique étendu précipite des solutions aqueuses et froides de ce sel de sodium de petits cristaux blancs, solubles en bleu dans l'acide acétique concentré et fondant vers 170° en se décomposant et en dégageant du gaz ammoniac. Le point de fusion véritable du nouvel acide est certainement beaucoup plus élevé et, lorsqu'on le chauffe brusquement sur un bain de mercure, on peut élever la température au-dessus de 200° sans en provoquer la fusion. Ces propriétés sont précisément celles attribuées par Albrecht (1) à un acide de la formule :



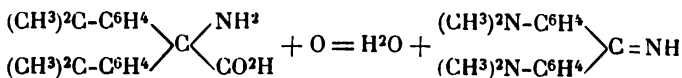
que ce savant a obtenu par saponification du produit de conden-

(1) *D, ch, G*, t. 27, p. 3294.

sation de l'acide cyanhydrique avec l'auramine, l'exocyanleucauramine de constitution suivante :

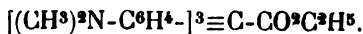


Oxydé par l'acide nitreux, cet acide se transformerait, d'après Albrecht, en auramine par perte de CO_2 , conformément à l'équation :



Nous avons répété l'expérience d'Albrecht sur notre acide, mais nous n'avons pu isoler l'auramine formée dont nous avons cependant reconnu la présence à la coloration jaune intense du liquide après oxydation. Il nous a semblé que le choix d'acide nitreux comme oxydant était assez peu indiqué puisque la molécule renferme un groupe NH_2 qu'il faut avant tout protéger. Guidé par cette considération, nous avons répété l'expérience dans les conditions suivantes : on laisse couler en mince filet une solution diluée de ferri-cyanure de potassium dans une solution diluée et froide de l'acide dans la soude caustique. L'oxydation est instantanée et l'auramine formée se précipite aussitôt à l'état de base libre en feuillets incolores, présentant sans autre purification le point de fusion, 130° , assigné par les auteurs à l'auramine pure. Nous avons caractérisé cette auramine par toutes ses réactions; en particulier, nous avons constaté son dédoublement en chlorhydrate d'ammoniaque et tétraméthylamidobenzophénone par ébullition de ses solutions dans l'acide chlorhydrique étendu. 6^{gr},3 d'acide ainsi traité nous ont donné 4^{gr},5 d'auramine. (Théorie 5^{gr},08).

Hexaméthyltriamidotriphénylacétate d'éthyle.



Ce composé prend naissance :

1° Par condensation ultime de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium;

2° Par condensation ultime du diméthylamidophénylglyoxylate d'éthyle avec la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium ou d'oxychlorure de phosphore;

3° Par condensation en milieu acétique du tétraméthylamido-

diphénylglycolate d'éthyle avec la diméthylaniline par perte d'une molécule d'eau.

4° Par condensation en milieu acétique du tétraméthyldiamido-diphénylamidoacétate d'éthyle avec la diméthylaniline par perte d'une molécule d'ammoniaque;

5° Nous avons également observé sa formation en quantité notable dans l'action à 100° du chlorure d'éthylloxalyle sur la diméthylaniline en l'absence de tout agent de condensation, le produit principal de la réaction étant du diméthylamidophénylglyxylate d'éthyle (1).

Contrairement à nos prévisions, nous n'avons pu observer sa formation par condensation de l'éther trichloracétique avec la diméthylaniline, cette amine décomposant l'éther trichloracétique par une sorte de réaction catalytique déjà signalée par Silberstein. (2)

Préparation. — A un mélange de 5^{gr},84 d'oxalate d'éthyle dans 70 cc. de diméthylaniline, on ajoute brusquement, et en une seule fois, 30 gr. de chlorure d'aluminium dissous dans 80 cc. d'éther anhydre. Une vive réaction se produit et la majeure partie de l'éther distille. Après une heure de repos, on décompose le produit par de la glace, et on le traite par une lessive de soude en quantité suffisante pour redissoudre toute l'alumine d'abord précipitée. L'huile qui surnage est reprise par le benzène; la solution benzénique, séchée et filtrée, laisse par concentration un résidu qu'on traite par un courant de vapeur pour éliminer la diméthylaniline en excès. Le nouveau corps se dépose pendant l'entraînement à la vapeur en petits cristaux qu'on obtient absolument purs par une seule cristallisation dans l'alcool bouillant.

Cristaux incolores, parfois assez volumineux, fondant à 176°, très solubles dans le benzène et ses homologues, difficilement solubles dans l'alcool froid, l'éther et la ligroïne.

Analyses.

- I. 0,2671 de substance ont donné 0,1972 de H₂O et 0,7391 de CO₂.
 II. 0,1543 de substance ont donné 13^{cc},3 de N mesuré humide à 22° sous H₀ = 760,6.

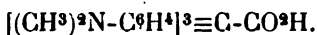
	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ N ² O ² .	Trouvé.
H 0/0	7.86	8.20
C 0/0.....	75.52	75.47
N 0/0	9.44	9.72

(1) MICHLER et HANHARDT *D. ch. G.*, t. 10, p. 2081; 1877.

2) SILBERSTEIN, *D. ch. G.*, t. 17, p. 2664; 1884.

Le produit est soluble sans coloration dans l'acide sulfurique concentré; ces solutions sulfuriques, chauffées vers 140°, se colorent brusquement en rouge orangé et dégagent de l'oxyde de carbone en abondance. Après refroidissement, le produit de la réaction est versé sur de la glace et neutralisé partiellement par de l'ammoniaque étendue; les parois du récipient se tapissent de petits prismes mordorés constitués par le violet du sulfate hexaméthylé. Le rendement en colorant est rigoureusement théorique.

Acide hexaméthyltriamidotriphénylacétique.



Nous ne sommes pas parvenus à saponifier l'éther précédent, même après une ébullition prolongée avec une solution alcoolique de potasse. Un fait analogue a déjà été observé par Hantzsch et Osswald (1) qui ne sont arrivés par aucune voie à saponifier le nitrile correspondant. $[(CH_3)_3N-C_6H_4]^3 \equiv C-CN$; il semble bien qu'il y ait là une impossibilité d'ordre stérique.

Pour obtenir l'acide libre, nous avons dû prendre une autre voie et avons chauffé au bain-marie un mélange équimoléculaire de diméthylaniline et d'acide tétraméthyldiamidodiphénylamidoacétique $[(CH_3)_2N-C_6H_4]^2 = C \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$ en solution dans l'acide acétique cristallisable. La liqueur bleue se décolore partiellement et se remplit de feuillets blancs, fondant vers 195° en se décomposant; très difficilement solubles dans la plupart des véhicules organiques. Le rendement est médiocre; le produit est d'ailleurs très peu stable et les cristaux s'altèrent spontanément à l'air libre. Les solutions sulfuriques du produit se scindent déjà vers 60° en oxyde de carbone et violet cristallisé.

Nous appelons l'attention sur cette instabilité de l'acide mise en regard de la stabilité de l'éther, instabilité qui semble appartenir à la plupart des acides de la série. C'est pour ce motif, comme nous le faisons remarquer dans l'introduction, qu'il n'a pas été possible, jusqu'alors, de saisir les termes de passage dans toutes les synthèses où l'on part d'acide oxalique alors qu'il nous a été facile de suivre la condensation dans toutes ses phases en remplaçant l'acide oxalique par ses éthers.

(1) HANTZSCH et OSSWALD, *D. ch. G. A.* 33, p. 278, 1900.

En raison de cette instabilité, le produit destiné à l'analyse a été simplement lavé plusieurs fois sur l'essoreuse avec de l'alcool froid.

Analyses.

0,1620 de substance ont donné 15^{cc},1 de N mesuré à 21° sous $H_0=724$.

	Calculé pour $C^{10}H^{11}N^2O^2$.	Trouvé.
N 0/0	10.07	10.03

Remarquons en terminant que, bien qu'ayant effectué toutes ces condensations au sein de l'éther anhydre, nous n'avons jamais eu l'occasion d'observer la formation de produits d'alcoylation dérivés des amines aromatiques mises en œuvre, produits qui prendraient naissance, d'après M.M. Jannasch et Rathjen (1) dans l'action de l'éther anhydre sur les amines aromatiques en présence de chlorure d'aluminium. Cela tient évidemment aux conditions très particulières dans lesquelles il faut se placer pour observer la réaction de M.M. Jannasch et Rathjen, conditions qui ne se trouvent pas réalisées dans notre mode opératoire. On peut, d'ailleurs, remplacer sans inconvénient dans la plupart de nos condensations l'éther anhydre par tout autre dissolvant neutre, tel que le sulfure de carbone et, même dans quelques cas, opérer en l'absence de tout dissolvant sans que la nature ou la proportion des produits formés en soient sensiblement modifiées.

(Institut chimique de Nancy.)

N° 143. — Sur la composition et les propriétés des sels qui prennent naissance dans le fixage des plaques au gélatino-bromure et au gélatinochlorure d'argent ; par MM. A. L. LUMIERE et A. SEYEWETZ.

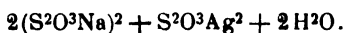
Dans une étude précédente sur la limite d'emploi des bains de fixage (1) nous avons montré que la quantité de bromure d'argent, que dissout un poids déterminé d'hyposulfite de soude ne paraît correspondre à aucun des sels qui ont été considérés jusqu'ici comme prenant naissance dans l'action du bromure d'argent sur l'hyposulfite de soude.

On admet, en effet, que les sels haloïdes d'argent se dissolvent dans l'hyposulfite de soude en donnant des sels doubles analogues à ceux qui se forment par l'action du nitrate d'argent sur l'hypo-

(1) *D, ch, G*, t. 32, p. 2391; 1899.

(2) Bulletin de la société française de photographie, 1907 p.

sulfite de soude. Ces sels sont différents suivant qu'on opère en présence d'un excès ou d'un défaut d'hyposulfite de soude. Dans le 1^{er} cas, on admet que la combinaison se forme avec 3 molécules d'hyposulfite de soude et 2 molécules de sel haloïdes d'argent et qu'elle répond à la formule :



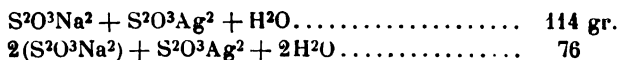
Dans le 2^e cas on admet que les deux sels réagissent en proportions équimoléculaires et donnent la combinaison suivante :



Nous nous sommes proposé d'examiner si les sels doubles qui prennent naissance dans le fixage des plaques ou des papiers aux sels haloïdes d'argent ont bien la composition qu'on leur a attribuée jusqu'ici.

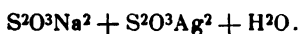
A. — Bromure d'argent.

Si l'on sature dans l'obscurité des solutions à 15 et 45 0/0 d'hyposulfite de soude, par du bromure d'argent récemment précipité et bien lavé, cette saturation exige 63 gr. de bromure d'argent pour 1 litre d'hyposulfite de soude à 15 0/0 tandis que les quantités calculées de bromure d'argent qui correspondraient aux formules des sels doubles connus seraient pour le sel :



Dans le cas de la solution d'hyposulfite à 45 0/0, la quantité de bromure d'argent dissous est 205 gr. par litre, soit sensiblement 3 fois plus qu'avec l'hyposulfite à 15 0/0.

Les solutions ainsi obtenues ont été filtrées, et on a analysé le résidu non dissous, après en avoir éliminé par lavages répétés les sels doubles. Nous avons reconnu que ce résidu est constitué par du bromure d'argent pur, quel que soit l'excès du sel haloïde que l'on mette en contact avec la solution d'hyposulfite de soude. Ce résultat semble contraire à l'hypothèse admise jusqu'ici de la formation du sel :



Ce sel étant, en effet, très peu soluble dans l'eau on l'aurait retrouvé mélangé à l'excès de bromure d'argent. De plus, la

solution saturée, une fois filtrée reste limpide et aucun sel insoluble ne se dépose. Nous avons cherché à isoler les sels doubles contenus dans cette solution d'une part, par évaporation fractionnée à basse température, d'autre part en additionnant la solution de son volume d'alcool.

Dans le 1^{er} cas, il se dépose dans la solution de petites quantités de sulfure d'argent qu'on sépare par filtration au fur et à mesure de la formation. Lorsque la liqueur est suffisamment concentrée, des paillettes blanches moirées qui se sont déposées, sont essorées à la trompe, lavées avec une très petite quantité d'eau, égouttées sur briques en plâtre puis séchées vers 40°.

Si l'on évapore les eaux mères on peut obtenir une 2^e et même une 3^e fraction qui ont toutes, un aspect comparable à celui de la 1^{re} fraction.

Au lieu d'évaporer la solution, on peut l'additionner de son volume d'alcool. On obtient alors un précipité huileux qui se rassemble au fond du liquide et qui se prend bientôt en une masse cristalline blanche.

On peut éviter cette précipitation sous forme huileuse et obtenir des cristaux bien définis. Pour cela, on additionne d'abord la solution d'une quantité suffisante d'alcool pour produire un léger louche persistant et à ce moment on ajoute quelques cristaux de la substance, on agite alors fortement en versant une quantité suffisante d'alcool pour terminer la précipitation et on abandonne le liquide à la cristallisation pendant quelques heures.

Les cristaux ainsi obtenus sont essorés à la trompe lavés à l'alcool, égouttés sur brique en plâtre puis séchés à l'étuve vers 60°.

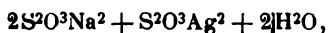
Ce produit ainsi que les diverses portions recueillies dans l'évaporation fractionnée de la solution saturée ont été soumis à l'analyse. On y a dosé le soufre, l'argent et le sodium.

Dans ce but on chauffe la substance en tubes scellés, vers 230° avec de l'acide nitrique concentré qui transforme l'argent en nitrate et le soufre en acide sulfurique, puis on évapore le produit de l'oxydation après addition d'acide chlorhydrique pour chasser l'acide nitrique et précipiter l'argent à l'état de chlorure que l'on pèse. L'acide sulfurique est dosé à l'état de sulfate de baryte et le sodium à l'état de sulfate de soude.

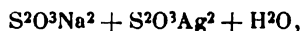
Voici les résultats de ces analyses pour 100 gr. de substance.

	Évaporation fractionnée de la solution saturée de bromure d'argent dans l'hyposulfite de soude à 15 0/0 et à 45 0/0.			Précipitation par l'alcool de la solution saturée de bromure d'argent dans l'hypo- sulfite de soude.	Résultats calculés pour	
	1 ^{re} fraction.	2 ^e fraction.	3 ^e fraction.		$S^2O^3Na^2$ + SO^3Ag^2 + H^2O .	$2 S^2O^3Na^2$ + $S^2O^3Ag^2$ + $2H^2O$.
Soufre.....	26.2	26.3	26.2	26.3	25.39	26.2
Argent	31.7	31.8	32.0	31.6	42.85	31.76
Sodium	13.6	13.4	13.4	13.5	9.12	13.53
Eau de cristal- lisation	5.3	5.4	5.3	5.3	3.5	5.3

Ces résultats montrent que malgré l'excès de bromure d'argent c'est le sel :



qui a pris naissance, sel très soluble dans l'eau, et non le sel :



comme on l'admet généralement.

Ce sel se présente en paillettes nacrées blanches, sa saveur est fortement sucrée, il est très soluble dans l'eau froide (solubilité 60 0/0 à 15°.) La solution diluée au 1/1000 se décompose lentement avec formation de sulfure d'argent à l'état très divisé qui colore la liqueur en brun sans se déposer.

Les solutions plus concentrées, jusqu'à 5 0/0 sont stables et peuvent être portées vers 100° sans qu'il se forme de sulfure d'argent. Cette décomposition se produit pourtant quand on maintient la solution à l'ébullition. A la lumière ces solutions déposent lentement du sulfure d'argent.

Au-dessus de 5 0/0 les solutions laissent déposer peu à peu avec une rapidité et une abondance d'autant plus grande qu'elles sont plus concentrées, des cristaux transparents bien définis qui sont insolubles dans l'eau et dont nous avons fait l'analyse après les avoir débarrassés par lavages répétés à l'eau de toute trace d'eau mère.

L'analyse a eu lieu après oxydation par l'eau de brôme, l'attaque par l'acide nitrique étant très lente.

Voici les résultats trouvés :

		Calculé pour $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + H^2O$.
Soufre.....	25.37	25.37
Argent ...	42.78	42.85
Sodium.....	9.10	9.12
Eau de cristallisation	3.56	3.5

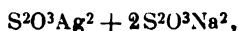
Ce composé insoluble dans l'eau a donc la constitution que l'on a attribué jusqu'ici au sel double résultant de l'action du nitrate d'argent sur un défaut d'hyposulfite de soude.

Il possède du reste, toutes les propriétés indiquées pour ce corps dont la plus caractéristique est en dehors de son insolubilité dans l'eau, son instabilité à la chaleur. Chauffé, il noircit déjà vers 60°, en donnant naissance à du sulfure d'argent. Ce corps semble donc s'être formé par l'action de l'eau sur le sel renfermant deux molécules d'hyposulfite de soude pour 1 molécule d'hyposulfite d'argent (1). Ce dernier ne paraît pas être celui qui prend naissance dans la saturation de l'hyposulfite de soude à 15 0/0 par le bromure d'argent, puisque pour 1 litre de cette solution on n'emploie que 63 gr. de bromure d'argent au lieu de 76 gr. qui correspondent au sel en question.

La solution obtenue paraît correspondre d'après le calcul à un sel double obtenu avec 5 molécules de bromure d'argent pour 9 molécules d'hyposulfite de sodium. Ce composé est sans doute instable et n'existe qu'en solution puisqu'on n'isole que le sel qui correspond à l'action de 2 molécules de bromure d'argent pour 3 molécules d'hyposulfite de soude.

B. — Chlorure d'argent.

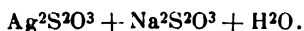
Nous avons constaté que si l'on sature par un excès de chlorure d'argent précipité, une solution d'hyposulfite à 15 0/0 en opérant dans l'obscurité, on peut contrairement à ce qui a lieu pour le bromure d'argent, en dissoudre sensiblement le même poids que celui qui correspond à la formation du sel :



(1) Cette décomposition se produit en partie déjà quand on essaie de purifier ce sel en le dissolvant dans l'eau en le reprécipitant immédiatement par l'alcool. On obtient alors un composé en paillettes blanches qui n'est plus que partiellement soluble dans l'eau et qui est vraisemblablement formé par un mélange des deux sels doubles : $Na^2S^2O^3 + Ag^2S^2O^3 + H^2O$ et $2(Na^2S^2O^3) + Ag^2S^2O^3 + 2H^2O$.

soit 58 gr. de chlorure d'argent pour 150 gr. d'hyposulfite cristallisé.

Si l'on filtre la solution qui a été en contact avec l'excès de chlorure d'argent, elle laisse déposer peu à peu au bout de quelque temps, une quantité notable d'un composé en gros cristaux transparents très réguliers, insolubles dans l'eau qui a des propriétés très voisines de celles qui ont été indiquées pour le sel double :



L'analyse de la substance après plusieurs lavages à l'eau pour éliminer toute trace d'eaux mères, donne les résultats suivants :

	Trouvés.	Calculés pour $\text{Ag}^2\text{S}^2\text{O}^3 + \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 2\text{H}^2\text{O}.$
Soufre.....	24.36	24.6
Argent.....	40.99	41.1
Sodium.....	8.75	8.81
Eau de cristallisation.....	6.7	6.9

Ce composé contient donc 1 molécule d'eau de plus que le sel double insoluble que nous avons obtenu dans le cas du bromure d'argent. En précipitant la solution aqueuse, par son volume d'alcool et en opérant comme nous l'avons indiqué pour la solution saturée de bromure d'argent on obtient un précipité blanc en paillettes qui est un mélange de deux corps.

Ce composé n'est pas en effet, entièrement soluble dans l'eau et il laisse un résidu cristallin notable.

L'analyse de ce dernier corps donne les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Soufre.....	32.3	31.06	"
Argent.....	38.3	37.7	39.7
Sodium.....	10.7	"	"

On voit que cette composition qui n'est pas constante paraît intermédiaire entre celle des deux combinaisons qui ont été isolées avec le bromure d'argent. L'alcool précipite donc sans doute dans le cas du chlorure d'argent, un mélange en proportions variables du sel renfermant deux molécules d'hyposulfite de soude pour une molécule d'hyposulfite d'argent et du sel renfermant molécules égales de ces deux hyposulfites.

Si l'on sépare par filtration la partie insoluble de ce mélange et qu'on la purifie par plusieurs lavages à l'eau, on obtient un corps

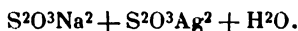
en petits cristaux transparents que sa composition et ses propriétés ont permis d'identifier avec le corps répondant à la formule :



On obtient également ce même corps si l'on abandonne à elle-même la solution mère d'où ont été séparés ces cristaux insolubles. Les propriétés de cette solution coïncident avec celles que nous avons signalées pour la solution du sel double :



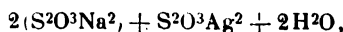
Nous n'avons pu isoler ce sel double à l'état pur. En effet, quand on cherche à la précipiter de sa solution aqueuse ou à l'évaporer on obtient toujours un composé partiellement soluble dans l'eau et on retrouve dans le résidu le sel insoluble :



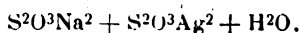
En résumé, la dissolution du bromure d'argent et du chlorure d'argent dans l'hyposulfite de soude ne paraît pas donner naissance aux mêmes sels doubles. Ces composés sont bien dans les deux cas, des hyposulfites doubles d'argent et de sodium, mais leur composition diffère notablement de celle qu'on leur a attribuée jusqu'ici. Elle paraît être la même avec des solutions à 15 0/0 qu'avec des solutions de concentration trois fois plus grande.

Dans le cas du bromure d'argent, on peut supposer que la solution saturée dans l'hyposulfite de soude est formé par un sel double obtenu avec 5 molécules de bromure d'argent pour 9 molécules d'hyposulfite cristallisé.

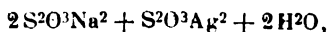
Ce sel qui n'existe qu'en solution abandonne facilement par évaporation lente ou précipitation par l'alcool le sel double :



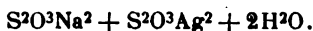
qui en solution aqueuse suffisamment concentrée se transforme peu à peu en sel double insoluble dans l'eau :



Dans le cas du chlorure d'argent, la saturation de l'hyposulfite de soude a lieu avec une quantité de sel haloïde d'argent qui correspond sensiblement à la composition :



mais la solution saturée laisse déposer un sel double insoluble ayant la formule :



Enfin on isole de cette solution les deux mêmes sels doubles qui ont été séparés dans le cas du bromure d'argent.

Conclusions d'ordre pratique.

Ces résultats bien que donnant lieu à une interprétation différente de celle admise jusqu'ici, confirment néanmoins le danger que présente l'emploi des solutions fixatrices employées jusqu'à saturation. On a à craindre, en effet, la formation du sel double insoluble et instable qui prend naissance, soit directement dans le cas du chlorure d'argent et se dépose sur les épreuves sans qu'on puisse l'éliminer, soit indirectement et beaucoup plus difficilement dans le cas du bromure.

C'est donc surtout dans le cas du fixage des plaques ou papiers au chlorure d'argent qu'il faut éviter d'utiliser les solutions d'hyposulfite jusqu'à ce qu'elles soient saturées de sel haloïde d'argent.

N° 144. — Sur le manganèse normal des mistelles ; par M. G. MASSOL.

Les mistelles sont des moûts de raisin frais, séparés de la râfle par le pressoir et dont la fermentation alcoolique a été empêchée par l'addition d'une quantité suffisante d'alcool. Cette addition donne lieu à un abondant précipité, que l'on sépare par décantation.

Dans quelques cas, si la quantité d'alcool ajoutée est insuffisante, la fermentation alcoolique se déclare, et l'on s'empresse de l'arrêter par addition d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude ; mais le commerce exigeant pour certains usages des mistelles exemptes d'acide sulfureux, l'on a préconisé dans ces derniers temps, pour les *désulfiter*, l'addition de *permanganate de potassium*.

Ce dernier produit peut être reconnu par le manganèse qu'il introduit dans les vins ; mais comme ceux-ci renferment normalement de petites quantités de ce métal, il est nécessaire de doser et d'apprécier la proportion de manganèse qu'ils peuvent renfermer naturellement.

Maumené (1) me paraît avoir, le premier, signalé la présence du manganèse dans les vins naturels ; sur 31 échantillons de vins blancs ou rouges qu'il a analysés, un seul ne renfermait que des traces de ce métal ; les autres lui ont donné de 0^{me},1 à 2 mgr. par litre de manganèse métallique. Ces vins étaient de provenances variées et d'origine aussi authentique que possible : Bourgogne, Beaujolais, Bordelais, Languedoc, Roussillon, Charolais, Dauphiné, Algérie, Corse, Italie, Dalmatie, Roumélie. Seuls des vins rouges de Graves (récolte 1865), recueillis dans la région de la Romanèche (riche en manganèse), lui fournirent des doses plus élevées : 5 à 7 mgr. par litre (en MnO de 6^{me},4 à 9 mgr.).

Mais tous les vins analysés provenaient de moûts ayant subi la fermentation alcoolique, et cette opération amène la précipitation de lies abondantes, dans lesquelles on retrouve plus particulièrement les métaux proprement dits ; c'est ainsi, par exemple, que le cuivre provenant des traitements anti-cryptogamiques y est entraîné sous forme de sulfure.

Il était donc intéressant et nécessaire de doser le manganèse dans des produits non fermentés.

J'ai opéré sur 14 échantillons de mistelles, muscats et vins de Banyuls d'origine authentique (2), et étant donné la faible proportion de métal à doser, j'ai adopté la méthode colorimétrique en transformant le manganèse en acide permanganique.

J'ai suivi le mode opératoire indiqué par M. Lemaire (3) pour doser de petites quantités de manganèse dans les cendres des végétaux.

On prépare les cendres sulfuriques (pour éviter le chlore) de 25 cc. de vin, on reprend par 5 cc. d'acide azotique concentré, on ajoute 20 cc. d'eau distillée et 2 gr. de bioxyde de plomb pur ; enfin, l'on fait bouillir 2 minutes. Le liquide coloré est comparé avec une série de tubes témoins préparés, dans les mêmes conditions, avec des solutions titrées de sulfate de manganèse pur contenant de 0^{me},1 à 4 mgr. de MnO par litre.

Tous ces échantillons, fortement mutés à l'alcool, n'avaient pas subi la fermentation alcoolique, ainsi que le montre le rapport glucose-lévulose, calculé d'après le pouvoir rotatoire et la propor-

(1) MAUMENÉ. *C. R.*, t. 98, p. 1056.

(2) Je me fais un devoir de remercier MM. Violet frères, à Thuir (Pyrénées-Orientales), et MM. Ricard frères et Roche, à Frontignan (Hérault), qui ont eu l'amabilité de mettre à ma disposition des mistelles préparées par eux-mêmes ou par leurs représentants et d'origine authentique.

(3) LEMAIRE. *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, t. 37, p. 268 ; 1897.

tion de matière sucrée réduisant la liqueur cupro-potassique calculée en glucose (1).

	Alcool.	Extrait dans le vide	Sucres réducteurs en glucose.	Déviations saccharimétrique.	Rapport du glucose au levulose.	Mno par litre.
1. Mistelle rosée d'Algérie, près Bône, 1906.....	14,4	230,4 ^{gr}	185,6 ^{gr}	-32*	51,5 : 48,5	0,8 ^{mgr}
2. Mistelle rosée d'Algérie, 1906.....	17,8	239,4	193,8	-39,4	53 : 47	néant
3. Mistelle rosée d'Espagne, Tarragone, 1906.....	12,8	231,4	201,7	-23,1	55,4 : 44,5	0,2
4. Mistelle rouge d'Algérie, 1906.....	17,4	233,6	190,4	-29,1	53 : 47	0,2
5. Mistelle rouge d'Algérie, 1906.....	13,9	230,4	184,5	-21,8	51,5 : 48,5	néant
6. Mistelle rouge d'Algérie, près Bône, 1906.....	13,0	222,4	182,4	-31,2	51,5 : 48,5	10,0
7. Mistelle rouge d'Espagne, Tarragone, 1906.....	13,0	287,0	240,8	-29,0	55 : 45	0,5
8. Mistelle rouge des Pyrénées-Orientales (vallée de l'Agly), 1906.....	17,6	251,0	217,4	-32,9	52,5 : 47,5	néant
9. Mistelle noire d'Espagne, Tarragone, 1906.....	12,0	294,3	252,6	-35,2	54 : 46	1,0
10. Mistelle noire d'Espagne, 1906.....	12,2	310,8	281,7	-39,9	54 : 46	0,4
11. Muscat de Frouthignan, vieux.....	13,4	273,0	238,5	-37,2	52,5 : 47,5	néant
12. Muscat de Frouthignan, 1906.....	13,7	250,0	208,3	-32,4	52,5 : 46,5	1,5
13. Banyuls rouge 1904.....	14,3	164,8	150,6	-35,7	46 : 54	3,0
14. Banyuls rosé 1904.....	14,4	173,4	158,4	-34,4	48 : 52	2,0

CONCLUSIONS.

1. Les résultats ci-dessus montrent que les moûts non fermentés, mutés à l'alcool, ne renferment pas des quantités de manganèse supérieures à celles que Maumené a trouvées dans des vins ayant subi la fermentation alcoolique.

2. Si l'on compare la teneur des mistelles rosées, rouges et noires, l'on constate qu'il n'y a aucune relation entre l'intensité de la coloration et la richesse en manganèse ; les mistelles rouge n° 5 (Algérie) et n° 8 (Pyrénées-Orientales), très riches en matière colorante, ont donné un résultat négatif, tandis que la mistelle rosée n° 1 (Algérie) renfermait 0^{mgr},8.

1^o BLAREZ. *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, t. 43, p. 239 ; 1903.

Les deux muscats de Frontignan, préparés avec des cépages blancs, ont donné des résultats très différents : l'un, un chiffre élevé, 1^{er}, 5, supérieur à celui des mistelles noires n^{os} 9 et 10 ; l'autre, un résultat négatif.

3. Il semble bien résulter de ces essais que la teneur en manganèse dépend surtout de la composition chimique du terrain ; mais peut-être y aurait-il lieu d'étudier, sur un même terrain manganésifère, l'influence de la nature du cépage.

N^o 145. — Sur le pain au maïs ; par M. Eug. COLLIN.

Pendant que je remplissais au mois de septembre dernier, par intérim, les fonctions de commissaire expert à la salle des expertises du ministère du Commerce, j'ai eu l'occasion de constater à plusieurs reprises l'entrée en France, par la Belgique, d'une assez grande quantité d'un produit féculent déclaré sous le nom de *Farine de maïs destinée à la panification*.

Cette farine, de provenance américaine, contraste tout à fait, par sa blancheur et la finesse de son grain, avec les farines de maïs préparées en France et avec celles que l'on voit habituellement dans les collections et musées, et qui sont toujours plus ou moins jaunâtres, fortement granuleuses et piquetées de débris de légumes plus ou moins foncés. Elle n'a pas la couleur crème de nos belles farines de froment ; au toucher, elle est aussi moins souple et moins douce. Pressée entre le pouce et l'index, elle s'allonge et laisse percevoir un gruaux qui est assez appréciable. Elle se délaie dans l'eau bien plus facilement que les autres farines de céréales, et comme si elle avait été privée de toute matière grasse.

Examinée directement au microscope, elle paraît composée : d'un grand nombre de grains isolés présentant les deux formes, les dimensions et le hile caractéristique des grains d'amidon de maïs ; d'un nombre considérable de gruaux assez fins dont la majorité représente toute la masse amylacée contenue dans une ou deux cellules de l'albumen, qui, le plus souvent, sont encore revêtues de leurs parois. A côté des grains isolés et des gruaux d'amidon qu'on retrouve dans toutes les farines de maïs normales, on observe une proportion sensible d'autres grains simples qui sont notablement plus gros que les grains d'amidon de maïs ordinaire et qui ont été plus ou moins déformés et désagrégés par l'action combinée de l'eau et de la chaleur. Cette particularité tient vraisemblablement au mode opératoire adopté pour la préparation de cette farine et dans lequel on fait intervenir l'action de la vapeur d'eau bouillante

pour débarrasser plus facilement l'albumen farineux des téguments et de l'embryon du maïs.

Si on soumet cette farine de maïs américaine au mode opératoire adopté pour l'extraction du gluten de la farine de blé, on constate qu'elle absorbe une plus forte proportion d'eau sans donner un pâton élastique : elle se réunit difficilement en une masse qui manque d'adhérence et de cohésion. Si on fait couler un léger filet d'eau sur cette masse, on constate qu'elle se désagrège et se délaie avec la plus grande facilité. Si l'on reçoit les eaux de lavage amylacées sur un tamis n° 240, il reste sur le tamis une poudre blanche très finement granuleuse qui représente environ le quart ou le cinquième de la farine traitée.

En examinant au microscope le dépôt laissé par les eaux amylacées, on constate qu'il est composé presque exclusivement par les grains isolés d'amidon de maïs normaux et par ceux qui ont été déformés par l'action de la vapeur d'eau : on n'y voit que peu ou pas de petits gruaux. Quant à la matière finement granuleuse qui est restée sur le tamis n° 240, elle est presque exclusivement composée de gruaux mélangés avec quelques rares débris de l'assise protéique et de plus rares fragments de son incolores.

Cette farine, qui n'arrive en France que depuis très peu de temps, est connue depuis sept à huit ans déjà en Belgique, où son usage s'est rapidement vulgarisé pour la préparation du pain (1). Son usage, qui s'est introduit dans le département du Nord depuis deux à trois ans, a une tendance à se propager en France, si j'en juge par les quantités assez considérables qui sont introduites chez nous par la Belgique.

C'est en raison des intérêts économiques et hygiéniques qui sont attachés à cette question que j'ai cru devoir appeler l'attention de l'administration, des consommateurs et de ceux qui s'occupent de la falsification des substances alimentaires, sur une nouvelle fraude qui commence à s'implanter en France et qui peut se propager très rapidement en raison des avantages sensibles qu'elle peut procurer à ceux qui s'en rendent coupables.

Tandis que les farines françaises de froment première marque coûtent 32 francs les 100 kilos, la farine de maïs américaine, droits d'entrée compris, ne revient qu'à 22 francs les 100 kilos.

Tandis que la farine de froment pur donne un rendement en pain de 130 0/0, l'emploi de cette farine additionnée de 20 0/0 de farine de maïs américaine produit un rendement de 150 0/0.

(1) Ce pain est appelé *Pain Murphy*, du nom de l'importateur du maïs en Europe.

En comparant le pain au maïs avec le beau pain de Paris, je n'ai pas constaté de différence sensible dans leur teinte. Les pains au maïs, récemment préparés, ont seulement une odeur assez spéciale et nullement désagréable; de plus, leur mie offre une contexture plus serrée par suite de l'hydratation plus forte de la farine. Quand ils sont bien desséchés, si on les trempe dans l'eau froide, ils se désagrègent très facilement, tandis que la mie du pain de froment pur, placée dans les mêmes conditions, conserve une certaine cohésion.

Aux États-Unis, où l'on s'occupe de la préparation et de la propagation de la farine de maïs, on est tellement bien fixé sur l'infériorité de ses qualités que les auteurs qui s'y occupent de la falsification des produits alimentaires la considèrent comme un agent de falsification : « *It is also an adulterant of wheat flour* : c'est une substance propre à falsifier la farine de blé. » En Italie même, où la population pauvre est réduite à se nourrir de maïs, l'introduction de cette substance dans le pain de froment et les pâtes alimentaires est considérée comme une fraude (1).

La vente de pain au maïs à un prix supérieur ou même inférieur à celui du pain de froment est une opération licite, à la condition que le boulanger ou le vendeur en indique la véritable nature; mais la vente de ce pain comme pain de froment pur constitue une tromperie sur la qualité et la quantité de la marchandise vendue.

Le pain de froment ne doit jamais renfermer plus de 35 0/0 d'eau et doit être pur de tout mélange avec des farines étrangères. Or le pain Murphy ou pain au maïs contient 20 0/0 de farine inférieure et renferme 10 0/0 d'eau de plus que le pain ordinaire.

Aux boulangers peu scrupuleux qui seraient tentés d'adopter cette pratique essentiellement frauduleuse et qui compteraient sur l'impunité en se basant sur l'impossibilité de déterminer la nature d'une farine quand elle a subi la panification, je me contenterai de dire que les commissions d'hygiène sont actuellement saisies de cette question, et qu'il est toujours possible de déterminer sinon la quantité, du moins la nature des farines qui ont servi à préparer le pain, surtout quand ces farines ont été additionnées de farine de maïs.

En examinant au microscope les pains qui avaient été préparés pour moi, j'ai pu discerner facilement, *aussi bien dans la croûte que dans la mie*, les différents grains d'amidon de maïs et, à plus forte raison, les gruaux qui ont une apparence spéciale. J'ai même

(1) *Revue internationale des falsifications*, 1905, p. 40.

été étonné de constater que les grains isolés étaient assez peu déformés pour permettre de distinguer parmi eux ceux qui provenaient des couches périphériques de ceux qui étaient fournis par la partie centrale et farineuse du grain de maïs.

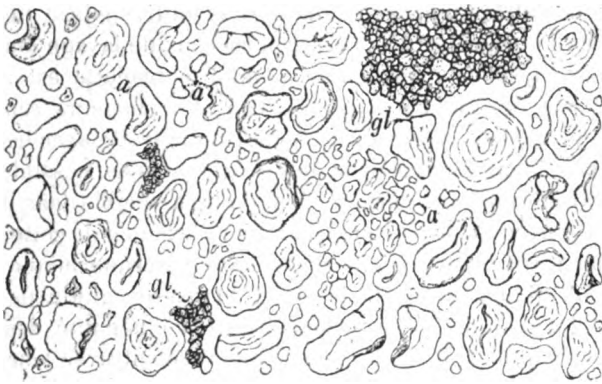


Fig. 1. — Mie de pain de froment examinée au microscope : *a*, grains d'amidon ; *g*, amas de gluten.

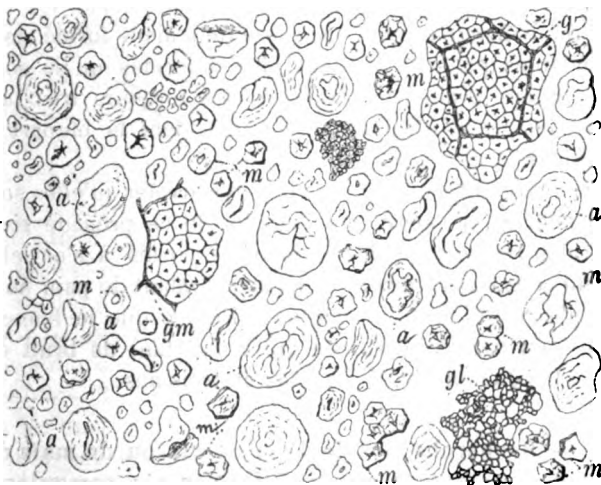


Fig. 2. — Pain au maïs : *a*, grains d'amidon de blé ; *m*, grains d'amidon de maïs ; *g*, amas de gluten ; *gm*, gruaux d'amidon de maïs.

La comparaison des figures qui sont jointes à cette note permet d'ailleurs d'apprécier ces différences et de constater combien les

grains d'amidon de maïs résistent à l'action combinée de l'eau et de la chaleur.

Le mode opératoire à adopter est le suivant :

On prélève, en différents points du pain suspect, de petites parcelles de mie, de façon à obtenir environ 10^{gr} avec lesquels on fait une boulette; on malaxe celle-ci sous un très mince filet d'eau au-dessus d'un tamis n° 240. On reçoit les eaux de lavage amylacées dans une capsule de porcelaine. Quand la boulette est complètement délayée, on lave à grande eau et à plusieurs reprises la matière blanche qui reste sur le tamis; on la frotte avec les doigts contre la soie du tamis pour la désagréger le plus possible; puis, après l'avoir lavée une dernière fois, on la rassemble dans un verre de montre avec un peu d'eau glycinée. L'examen de cette matière pulvérulente démontre qu'elle est composée presque uniquement de gruaux d'amidon, de débris de son et de masses glutineuses. Les gruaux d'amidon de blé se reconnaissent à l'inégalité des grains qui les constituent; les débris de son se révèlent avec leurs caractères spéciaux; les masses glutineuses se reconnaissent à leur trame très serrée. Si, parmi les gruaux, il se trouve des gruaux de maïs, ceux-ci se distingueront nettement à leur forme anguleuse, à leur dimension régulière et à la présence d'un hile apparent sur chaque granule. En examinant le dépôt amylacé laissé par les eaux de lavage, on constatera qu'il est essentiellement formé de grains d'amidon isolés qui sont d'autant plus déformés qu'ils sont plus gros. Parmi ces grains déformés, il sera toujours très facile de distinguer les grains d'amidon ou de maïs dont la plupart auront conservé leur forme anguleuse.

Les fraudes étant d'autant plus faciles à arrêter qu'elles sont plus faciles à déceler, j'espère que l'emploi de ce procédé simple et rapide ralentira le zèle des industriels portés à s'enrichir aux dépens du consommateur et que le blanchiment du pain au moyen du maïs n'aura pas plus de succès en France que le blanchiment des farines au peroxyde d'azote qui a fait tant de bruit dans le monde de la boulangerie, il y a deux ou trois ans.

N° 146. — Recherche des farines de riz ou de maïs dans la farine de froment et ses produits dérivés, semoules, pâtes alimentaires, etc.; par M. G. GASTINE.

J'ai communiqué à l'Ac. d. Sc., le 28 mai 1906, une méthode recherche de ces farines qui repose sur une technique microscopique spéciale ayant pour résultat de faire apparaître, avec une

très grande netteté, le hile des amidons composés, tels que ceux du riz et du maïs.

La farine, bien uniformisée au préalable, est délayée en très minime proportion sur une lame porte-objet avec une ou deux gouttes d'une solution hydro-alcoolique à 0,5 0/0 de bleu C 4 B. L'alcool n'a pour but que d'assurer la conservation du réactif. On emploie l'alcool à 33 0/0 environ ; on dessèche à basse température pour éviter la formation d'empois. Puis on déshydrate complètement l'amidon en chauffant à 100-105° pendant quelque temps ou à 110-130° durant peu d'instant. On ajoute ensuite une goutte d'essence transparente, ou mieux, de baume de Canada ; on couvre avec une lamelle et on examine avec un grossissement d'environ 600 diamètres.

Dans ces conditions, les cellules simples du riz montrent des punctuations rouges ou rosées qui correspondent à chacun des grains d'amidon qu'elles renferment. Cette coloration des hiles est due à un phénomène d'interférence. Les fragments ou gruaux de la farine du riz comprenant plusieurs cellules amylicées se montrent de même ponctuées et offrent ainsi un caractère d'aspect très spécial qui permet de les distinguer sans la moindre hésitation.

Dans les mêmes conditions, les amidons isolés et les gruaux de la farine de froment ne sont nullement influencés. Le hile n'apparaît que très exceptionnellement et seulement sur les gros grains discoïdes ou moyens grains de l'amidon du blé, toujours faciles à distinguer du riz. C'est alors sur ces grains une punctuation très fine par rapport aux dimensions du grain d'amidon. Les petits grains ne montrent jamais de hile et ce sont ceux là seuls qui, par leur faible taille et leur forme parfois anguleuse, peuvent être confondus avec le riz.

Les amidons composés du riz, du maïs, du sarrazin, du millet, etc., montrent tous des punctuations relativement grosses pour la taille des grains. Le hile dans le maïs est le plus souvent large et étoilé. Ces variétés d'amidon composés sont faciles à distinguer les uns des autres par la dimension différente des grains et par suite par le dessin plus ou moins écarté des punctuations.

Le riz compte parmi les plus petits amidons composés et donne lieu, ainsi, aux punctuations les plus serrées. Vient ensuite le sarrazin, puis le maïs. L'ivraie contient deux genres d'amidons dont un à grains composés, que l'on pourrait parfois confondre avec celui du riz. La forme des cellules est assez particulière toutefois pour faire éviter cette erreur.

On peut employer de nombreuses matières colorantes. Les plus favorables sont celles qui ne colorent que la matière qui remplit les interstices entre les grains d'amidon. Tel est le cas du bleu C 4 B lequel, en outre, fait ressortir, par contraste, la coloration rosée des hiles d'amidon du riz, toutes les fois du moins qu'il s'agit de cellules isolées ou de parties de gruaux suffisamment minces et transparentes. La matière azotée étant uniformément répartie dans les interstices des cellules amylacées du riz, les fragments de gruaux de cette céréale sont toujours plus ou moins teintés. Au contraire, dans la farine de froment l'amidon reste incolore et le gluten seul ainsi que les grains d'aleurone se colorent fortement. La matière azotée intersticielle étant beaucoup plus abondante au voisinage des petits grains d'amidon, ces parties, pour le blé, prennent une coloration bleue foncée. La vésuvine, l'aurantia, le vert lumière colorent peu l'amidon. Au contraire, la safranine, la phénosafranine, le vert de méthyle, le vert malachite, la chrysoidine, le jaune d'or (dinitronaphtol), l'auramine, etc., colorent plus ou moins fortement l'amidon ainsi, surtout, que la chysaniline. On peut en obtenir, néanmoins, d'excellentes préparations, notamment pour la microphotographie, mais elles conviennent moins pour l'examen. D'ailleurs ces colorants n'agissent en rien pour le caractère principal et essentiel, l'apparition du hile, qui est seul vraiment important et qui dépend uniquement de la contraction du grain amylacé sous l'influence de la chaleur et de la dessiccation.

De très minimes proportions de riz et de maïs, moins de 1 0/0, sont aisément mises en évidence par cette méthode de recherche. Elle offre donc une sensibilité amplement suffisante pour la découverte des adultérations.

La deuxième méthode repose sur l'emploi de la lumière polarisée déjà appliquée en 1866 par M. Moitessier, à Montpellier. Cet auteur examinait les farines de froment délayées dans la glycérine mêlée de son volume d'eau. On peut, dans ces conditions, et comme il l'a indiqué, reconnaître la présence des farines de légumineuses, féverolles, haricots et accessoirement celle de maïs. La méthode actuelle, communiquée à l'A. d. Sc., le 7 janvier 1907, permet, en outre, la recherche du riz ainsi que celle de la plupart des amidons composés, maïs, sarrasin, millet, ivraie, etc. Le riz reste indiscernable en milieu glyciné et le maïs lui-même est bien moins distinct qu'avec la méthode nouvelle.

Dans cette méthode les préparations microscopiques sont faites avec la même technique décrite plus haut. La seule différence est

la suppression de tout colorant. On délaye donc, dans une on deux gouttes d'eau, la farine suspectée sur une lame porte-objet. On dessèche à basse température pour éviter la formation d'empois. On achève la déshydratation par quelques instants d'exposition à 110-130° C et on insère enfin sous une lamelle dans une goutte de baume de Canada.

Dans ces conditions, les prismes de Nicol étant croisés pour obtenir le champ obscur, les cellules amylacées du riz et les fragments de farine ou gruaux de cette céréale apparaissent brillamment illuminés avec une texture granitoïde fine et régulière, chaque grain d'amidon de taille uniforme, donnant lieu aux croix blanches et noires de la polarisation simple. En insérant au-dessus de l'objectif et au-dessous du nicol analyseur une lame de gypse donnant le rouge de 1^{er} ordre, les mêmes cellules ou gruaux du riz présentent pour chaque grain d'amidon les secteurs croisés de couleurs complémentaires jaune orangé et bleue de la polarisation chromatique, et il en résulte un réseau de linéaments colorés de même manière et croisés d'un aspect parfaitement régulier et symétrique, dont les mailles, pour le riz, sont très petites.

La farine du froment, dont les grains d'amidon sont de tailles très diverses, en partie libres, en partie engagés dans les gruaux et associés dans ces derniers sans disposition régulière, n'offre aucuns de ces aspects de symétrie, soit dans la polarisation simple, soit dans la polarisation chromatique. Les grands grains discoïdes polarisent faiblement à plat et fortement quand ils se présentent sur la tranche. Les teintes et l'intensité des couleurs varient avec l'épaisseur des couches d'amidon traversées et la disposition des grains. On voit toujours des grains, vus sur leur tranche et offrant alors une forme très allongée, aciculaire, et une polarisation très brillante dans les tons bleus et jaune orangé. Les éléments, pour un grand nombre, sont de fortes dimensions par rapport au riz. La différenciation est donc facile; elle saute aux yeux et offre ainsi un caractère analytique certain. Quelquefois, seulement, il arrive que des groupes serrés d'amidon du blé offrant sensiblement les mêmes dimensions et remplissant certaines parties des cellules de cette céréale, pourraient induire en erreur. En écartant alors le nicol analyseur, il est facile de savoir immédiatement, par l'absence des hiles et par la position de ces groupes de petits amidons, qu'il s'agit d'une cellule amylacée du froment et non du riz. Le doute est ainsi instantanément écarté.

Quant aux amidons composés, ils sont faciles à distinguer les uns des autres par l'écartement différent des linéaments colo-

rés dus à la polarisation chromatique. Le réseau est très serré pour le riz; il s'élargit notablement avec le sarrazin. Il devient spacieux avec le maïs. Ce ne sont pas, bien entendu, de véritables lignes colorées qui forment ces réseaux, mais plutôt des points colorés, correspondant aux secteurs croisés de couleur complémentaire qui, pour chaque cellule amylacée, partent du hile ou du point qui y correspond. Ces différences permettent aisément de distinguer, dans une farine de froment, la présence simultanée du riz et du maïs lorsqu'on y introduit une quantité quelconque de ces farines étrangères. On pourrait aussi facilement y découvrir d'autres amidons composés, l'ivraie, par exemple, le sarrazin, le millet, etc.

Lorsqu'on examine dans l'eau glycinée ou dans l'eau pure, les féculs et les grands amidons, ces grains apparaissent sillonnés de striations aussi bien en lumière simple qu'en lumière polarisée. Après déshydratation, l'examen de ces mêmes corps dans une essence ou dans le baume fait disparaître cette structure lamellaire. La polarisation en est accrue ainsi que sa netteté. Enfin, les lignes de diffraction si gênantes pour la mise au point et qui apparaissent autour des gradins dans les milieux aqueux et glycinés, sont évitées par ce mode de montage.

L'examen, par cette méthode, se fait avec grossissements de 250 à 300 diamètres. En utilisant un charriot micrométrique, on peut assez rapidement observer tout le contenu d'une préparation et y compter les éléments étrangers caractéristiques. Cette opération de comptage ne saurait toutefois conduire à une valeur quantitative de la falsification, car la dimension des fragments constatés varie dans de larges limites et il paraît difficile, sans de grandes complications, de leur affecter des coefficients numériques proportionnels à ces différences de taille.

Ainsi qu'on le voit par cet exposé, les deux méthodes peuvent être employées simultanément dans une expertise, la dernière permettant une recherche rapide et la première un contrôle décisif.

Comme ces méthodes reposent, en fait, sur des principes différents, les résultats obtenus offrent ainsi d'autant plus de certitude.

Une erreur est à rectifier, au sujet de la polarisation des amidons, qui été reproduite dans beaucoup d'ouvrages de micrographie. Ils signalent que l'amidon du riz ne polarise point à cause de sa taille minime et qu'il en est de même pour tous les grains amylacés dont les dimensions sont inférieures à 7/1000 de millimè-

tres. Or, l'amidon du riz polarise nettement, même dans l'eau, ainsi que des amidons plus petits encore.

Dans l'essence de cèdre, le baume de Canada, les mêmes amidons déshydratés offrent des phénomènes de polarisation encore beaucoup plus accusés, tel celui de l'hipparis indica, et celui, extrêmement petit, qui existe dans les graines de betteraves (amidon composé).

Au cours de la communication de M. Gastine, on avait préparé quelques échantillons de farines de froment, dont certains avaient reçu un mélange de farine de riz ou de farine de maïs. Ces échantillons, n'ayant qu'une désignation de numéro, ont été montés en préparations et déterminés au microscope aussitôt après la communication, ce qui montre que ces méthodes permettent des vérifications rapides.

N° 147. — Sur la réaction de Pettenkofer pour la recherche des acides biliaires; par M. J. VILLE.

La coloration violet pourpre que donnent les acides biliaires par addition d'acide sulfurique en présence de traces de sucre de canne, réaction colorée dite réaction de Pettenkofer et due au noyau cholalique que renferment ces principes de la bile, a été attribuée par Mylius au furfurol formé aux dépens du sucre dans ces conditions (1).

Il est vrai que des traces de furfurol, en présence des acides biliaires et de l'acide sulfurique, donnent une coloration rouge, mais cette coloration qui vire rapidement à l'orangé se distingue de la coloration violet pourpre que l'on observe avec le sucre de canne dans la réaction de Pettenkofer. D'autre part, les liquides colorés obtenus dans les deux cas se différencient par leurs caractères spectroscopiques.

Pour établir ces caractères distinctifs, nous avons procédé, comparativement et dans les mêmes conditions, avec le sucre de canne et le furfurol. Ces corps étaient ajoutés à l'état de traces à une solution étendue de bile ou de sels biliaires, ou encore à de l'eau tenant en suspension un peu d'acide cholalique. Dans ces liqueurs, on versait un ou deux volumes d'acide sulfurique concentré, cette addition étant faite assez lentement pour éviter toute surchauffe.

(1) MYLIUS. *Zeit. f. phys. ch.*, p. 49 1887; *Bull. soc. chim.* (2), t. 49, p. 311.

Voici les conditions opératoires, avec la bile prise comme exemple.

Dans un verre à expériences, on introduit 5 cc. d'eau distillée, 5 gouttes de bile fraîche et 3 gouttes d'une solution de sucre de canne à 1/5 ou 2 gouttes d'une solution de furfurool à environ 0^{rr},50 p. 0/0 (10 gouttes de furfurool dans 100 cc. d'eau); puis on ajoute goutte à goutte 5 ou 10 cc. d'acide sulfurique concentré, en agitant continuellement avec un thermomètre de manière à suivre la marche de la température et à éviter que cette température ne s'élève au-dessus de 65 à 70°.

Avec le sucre, on obtient une coloration rouge groseille qui se fonce rapidement et passe au violet pourpre.

Avec le furfurool, il se développe d'abord une coloration rosée qui s'accroît en virant à l'orangé; d'ailleurs en dehors de sa nuance spéciale, l'intensité de cette coloration est bien moindre que celle de la coloration obtenue avec le sucre.

Pour soumettre ces liquides colorés à l'examen spectroscopique, on en verse une quantité suffisante dans un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'eau volume à volume, placé dans une petite cuve à faces parallèles, ou simplement dans un tube à essais, de manière à réaliser une dilution convenable pour l'examen.

On constate ainsi que la liqueur colorée obtenue *avec le sucre* donne un spectre d'absorption caractérisé par une bande large et foncée, située dans le vert et dont le milieu est à $\lambda = 528$; un peu plus tard, apparaît une deuxième bande moins large et moins foncée, dans le jaune, dont l'axe est à $\lambda = 576$.

Au contraire, la liqueur obtenue *avec le furfurool* donne un spectre d'absorption présentant une bande large et foncée, située dans le vert mais nettement plus à droite que celle observée avec le sucre dans la même région du spectre, son centre est à $\lambda = 510$; plus tard, apparaît à gauche de la précédente, une bande moins foncée dont le milieu est à $\lambda = 546$. (1)

Ces caractères distinctifs s'observent également, mais en se manifestant avec plus de lenteur, quand on opère en évitant toute

(1) La coloration et les caractères optiques se maintiennent longtemps pour la réaction faite avec le sucre; après plusieurs jours, on observe encore les bandes à $\lambda = 528$ et à $\lambda = 576$, avec apparition d'une nouvelle bande, dans le rouge, dont le centre est à $\lambda = 630$. Pour la réaction faite avec le furfurool, la coloration s'atténue et s'altère assez rapidement; on constate, après quelques heures la disparition de la bande large et foncée à $\lambda = 510$ et l'apparition d'une bande faible et peu accusée dont le milieu est environ à $\lambda = 486$.

élévation de température, comme nous l'avons fait dans les conditions suivantes.

A 10 cc. d'un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'eau volume à volume, on ajoute, en ayant soin d'agiter après addition de chaque goutte, 5 gouttes de bile fraîche et 3 gouttes d'une solution de sucre de canne à 1/5, ou d'une solution de furfural à 0^{gr},50 p. 100 environ.

Avec le sucre, une légère coloration rouge violacé commence à paraître après une vingtaine de minutes, elle s'accroît peu à peu en prenant une belle nuance améthyste; après environ 3/4 d'heure, ce liquide coloré présente nettement au spectroscope la bande large et foncée à $\lambda = 528$ et, plus faible et moins bien délimitée, la bande à $\lambda = 576$.

Avec le furfural, une coloration rosée s'observe après une dizaine de minutes, elle s'accroît peu à peu en virant à l'orangé; après environ 1/4, d'heure apparaît nettement au spectroscope la bande à $\lambda = 510$ et, plus tard, la bande moins large et moins foncée à $\lambda = 546$.

A ce propos, il nous semble que l'on pourrait, avec avantage choisir ces dernières conditions pour appliquer la réaction de Pettenkofer; on éviterait ainsi toute élévation exagérée de température, pouvant se produire quand on ne verse pas avec assez de précaution l'acide sulfurique dans la préparation. Dans ce cas, il conviendrait d'opérer comme ci-dessus mais avec un mélange de deux volumes d'acide sulfurique et d'un volume d'eau: en effet, dans ces conditions de concentration acide la coloration et les caractères spectroscopiques se manifestent assez rapidement.

Les caractères distinctifs observés montrent ainsi que la réaction colorée de Pettenkofer, appliquée à la caractérisation des acides biliaires, ne doit pas être attribuée à du furfural formé par l'action de l'acide sulfurique sur le sucre; cette réaction colorée ne peut donc dépendre que des produits provenant de l'hydrolyse du sucre de canne.

Pour contrôler cette manière de voir, nous avons opéré, comparativement et dans les mêmes conditions, avec des solutions de sucre de canne, de sucre interverti, de glucose, de fructose, (solutions à 1/5). Ces essais ont été faits soit à la température ordinaire en procédant comme ci-dessus, soit d'après les conditions habituellement suivies dans l'application de la réaction et en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 70°.

Nous avons pu ainsi observer que le sucre interverti et le fructose se comportent comme le sucre de canne, la coloration et les caractères

tères spectroscopiques se manifestant même plus rapidement qu'avec ce dernier, surtout avec le fructose. Dans les essais faits avec le glucose, ces caractères et cette coloration n'apparaissent que très lentement et ne se maintiennent qu'avec une faible intensité.

Il résulte donc de ce qui précède que la coloration et les caractères spectroscopiques, qui accompagnent la réaction de Pettenkofer, doivent être attribués à l'action, sur les acides biliaires, des produits (glucose et fructose) formés dans l'hydrolyse du sucre de canne par l'acide sulfurique et tout particulièrement à l'action du fructose (1).

N° 148. — Sur le pouvoir rotatoire des protéines extraites des farines de céréales par l'alcool aqueux; par MM. LINDET et L. AMMANN.

L'étude du pouvoir rotatoire des protéines est limitée par ce fait que les dissolvants de ces substances sont très peu nombreux; beaucoup d'entr'eux, comme les acides et les alcalis, les décomposent; l'alcool et l'eau chargée de sels en dissolvent un certain nombre, mais la concentration ou la teneur en sels influe sur le pouvoir rotatoire, et rend l'examen de celui-ci très laborieux. Nous avons rencontré déjà cette difficulté quand nous avons recherché le pouvoir rotatoire des protéines du lait (*Ann. de l'Inst. nat. agr.* 1906, p. 283).

C'est sur les protéines contenues dans les farines de céréales et spécialement sur celles qui sont solubles dans l'alcool étendu, que se sont portées les études dont nous résumons ici les principaux résultats. Elles nous ont permis de distinguer un certain nombre de protéines qui avaient été confondues jusqu'ici.

L'étude analytique de ces protéines a été faite, pour la gliadine du froment, par Fleurent (*Ann. agronom.* 1898, t. 4, p. 371), par Osborne et Woorhees (*Am. chem. Journ.* 1893, t. 15, p. 468) et par Osborne et Harris (*Am. chem. Soc.* 1903, p. 842); — pour la gliadine de seigle, par Osborne (*Am. chem. Soc.* 1895, p. 429); — pour l'hordéine de l'orge, par Osborne (*Am. chem. Soc.* 1895, p. 539); — pour la zéine ou maïsine du maïs, par Osborne et Harris (*loc. cit.*), et par Donard et Labbé (*C. R.* 1902, t. 135, p. 744,

(1) Pour ce qui regarde les réactions colorées que l'on observe avec certains corps (alcools isopropylique, isobutylique, amylique, matières albuminoïdes, etc.), quand on les traite par de l'acide sulfurique en présence d'une trace de sucre de canne, elles se distinguent également, par leur nuance et leur spectre d'absorption, de la réaction de Pettenkofer obtenue avec les acides biliaires.

et 1903, t. 137, p. 264). Le riz, l'avoine et le sarrasin ne renferment que des quantités insignifiantes de protéines solubles dans l'alcool.

Les savants que nous venons de citer ont laissé de côté l'étude du pouvoir rotatoire de ces protéines, c'est-à-dire le procédé qui permet, avec le plus de garanties, de les distinguer les unes des autres.

Gliadine de froment. — On convient d'appeler gliadine la protéine ou l'ensemble des protéines de l'amande de froment, qui sont solubles dans l'alcool étendu (Abderhalden et Samuel, *Journ. de Pharm. et Chim.* 1905, t. 2, p. 28). Le pouvoir rotatoire de cette protéine, ainsi définie, dissoute dans l'alcool étendu, a été mesuré par Kjeldahl ($\alpha_D = -92^\circ$) (*Agr. chem. Zentralblatt* 1896, t. 25, p. 197), et ce chiffre a été confirmé, pour une solution dans l'alcool à 80 0/0, par Osborne et Harris, $\alpha_D = -91^\circ,9$ et $92^\circ,5$ (*Am. chem. Soc.* 1903, p. 042).

Nous avons constaté sur un grand nombre d'échantillons que ce chiffre n'est que rarement atteint, et qu'il est d'ailleurs sujet à de grandes variations.

La gliadine qui a servi à nos déterminations a été extraite et étudiée par divers procédés :

1° Le gluten était traité par de l'alcool à une concentration telle que, en tenant compte de l'hydratation de ce gluten, le dissolvant représente de l'alcool à 70 0/0 ; au lieu d'opérer sur le gluten humide, on a opéré quelquefois aussi sur le gluten séché dans le vide.

2° La farine était mise au contact de l'alcool à 70 0/0, et le liquide, précipité par trois fois son volume d'eau salée ou d'eau ordinaire ; la gliadine rassemblée était redissoute directement dans l'alcool à 70 0/0 (en tenant compte de l'hydratation de la gliadine) ou redissoute après dessiccation dans le vide.

Dans ces deux cas, la solution de gliadine, filtrée sur kaolin, était polarisée, évaporée et décomposée en présence de l'acide sulfurique ; le chiffre d'azote, obtenu par le procédé Kjeldahl, était multiplié par 5.66, coefficient qui résulte de la teneur en azote de la gliadine (17.66, d'après Osborne et Woorhees, *loc. cit.*).

3° La solution de gliadine, obtenue par l'action de l'alcool à 70 0/0 sur la farine, a été polarisée, puis un volume déterminé de cette solution a été évaporé dans le vide au bain-marie ; le résidu, additionné de sulfate de mercure, a été étendu d'eau de façon à reproduire le volume primitif, et le liquide a été filtré et polarisé

de nouveau pour tenir compte de la rotation des sucres contenus dans la farine; la gliadine insoluble, mélangée d'oxyde de mercure, a été traitée par l'acide sulfurique, pour y doser l'azote, que l'on a multiplié également par 5.66, pour reporter ensuite le poids de matière azotée à la différence de rotation observée.

Toutes ces méthodes ayant pour base l'emploi de l'alcool, on élimine des produits observés la cong lutine de Fleurent, qui n'est soluble que dans l'alcool additionné de potasse (*Ann. agronom.* 1898, t. 8, p. 385, et *C. R.* 1901, t. 133, p. 946), et naturellement la gluténine, qui est insoluble même en présence des alcalis.

I. — Ces diverses méthodes ont donné, en présence de l'alcool à 70 0/0, les pouvoirs rotatoires suivants :

Pour des farines de blé tendre, $\alpha_D = -81^\circ,6, -82^\circ,8, -84^\circ,1, -85^\circ, -85^\circ,1, -85^\circ,9, -86^\circ,1, -86^\circ,3, -87^\circ, -87^\circ,5, -88^\circ,2, -89^\circ,9, -91^\circ,2, -92^\circ,7$; — pour des farines bisées de blé tendre, $-86^\circ,1, -87^\circ,5$; — pour des farines de blé dur, $-90^\circ,5, -91^\circ$.

Tout d'abord, il convient de remarquer que les méthodes, basées sur l'emploi du polarimètre pour le dosage de la gliadine, (Snyder, *Am. chem. Soc.* 1904, p. 263, et Marion, *Ann. de Chimie anal.* 1906, p. 134), manquent de précision, puisque le pouvoir rotatoire de cette gliadine varie dans les limites de 10 0/0.

Les variations que nous venons de signaler dans le pouvoir rotatoire de la gliadine concordent avec l'hypothèse de l'existence, dans la farine, de deux gliadines, dont nous indiquerons plus bas les pouvoirs rotatoires.

Mais ces deux gliadines possèdent, dans l'alcool étendu, des courbes de solubilité si voisines que l'on éprouve les plus grandes difficultés à les séparer. Elles paraissent avoir toutes deux leur maximum de solubilité dans l'alcool à 70 0/0.

Le procédé qui nous a le mieux réussi a été la précipitation fractionnée par l'eau d'une solution des gliadines dans l'alcool à 700/0 (400 gr. de farine dans 1 litre). Quand, à cette solution, on ajoute assez d'eau pour l'amener à ne contenir que 40 0/0 d'alcool, on voit se précipiter une gliadine ($\alpha_D = -81^\circ,6$), tandis qu'il reste dans le liquide une autre gliadine, précipitable par un excès d'eau ($\alpha_D = -95^\circ$).

Nous devons ajouter que tous ces pouvoirs rotatoires ont été déterminés dans l'alcool à 70 0/0, soit que l'on ait redissous le précipité dans l'alcool de cette concentration, soit que l'on ait ramené à 70 0/0 la solution à 80 0/0. Nous avons constaté, en effet, que

la rotation, au delà de 70 0/0 d'alcool, diminue avec la concentration de l'alcool, de 10 0/0 par exemple, quand la solution passe de 70 0/0 à 80 0/0.

Nous avons fait, sur deux portions d'une même gliadine brute ($\alpha_D = -91^\circ$) dissoute dans l'alcool à 70 0/0, la précipitation par l'eau et par l'alcool à la fois, et en négligeant le précipité, nous avons obtenu un alcool à 60 0/0, renfermant une gliadine dont le pouvoir rotatoire était de $-98^\circ,1$, et, d'autre part, un alcool à 80 0/0, dont la gliadine avait un pouvoir rotatoire (lu dans l'alcool à 70 0/0) de $-88^\circ,8$.

Le traitement de la gliadine, soit humide, soit séchée dans le vide, par des alcools de concentrations différentes, ne nous a donné que des mélanges dont nous ne croyons pas devoir donner ici les pouvoirs rotatoires.

Cependant, l'alcool à 50 0/0 mis au contact de la farine nous a paru ne dissoudre que la gliadine à forte rotation ($\alpha_D = -94^\circ,6$).

Le procédé qui nous semble le meilleur pour extraire la gliadine ($-81^\circ,6$) consiste donc à précipiter une solution de gliadine brute dans l'alcool à 70 0/0, et à amener par une quantité d'eau suffisante, cette solution à ne contenir que 40 0/0, et pour extraire la gliadine (-95°), à traiter directement la farine par de l'alcool à 50 0/0 et à précipiter la solution par l'eau ou l'eau salée.

II. — La gliadine n'est pas seulement soluble dans l'alcool aqueux; ainsi qu'un grand nombre de matières protéiques, elle se dissout dans l'acide acétique étendu et dans les alcalis. Mais la transformation classique qu'elle subit en acidoprotéine et en alcali-protéine, enlève aux mesures qui peuvent être faites leur précision et leur intérêt.

Nous avons cependant étudié, au point de vue du pouvoir rotatoire, l'action de l'acide acétique, soit directement sur la gliadine, soit sur sa solution alcoolique, et nous avons constaté que le pouvoir rotatoire d'une gliadine brute ($\alpha_D = -87^\circ$) s'élève assez irrégulièrement, d'ailleurs, jusqu'à -111° , si la solution ne renferme pas plus de 10 0/0 d'acide acétique; au-dessus de cette teneur, il s'abaisse progressivement ($\alpha_D = -98^\circ,2$ avec 25 0/0, $-76^\circ,5$ avec 33 0/0, $-61^\circ,5$ avec 50 0/0).

Ce fait n'est pas isolé, et nous l'avons signalé vis-à-vis de la caséine, dont le pouvoir rotatoire se maintient entre $-106^\circ,1$ et $-104^\circ,3$, pour des concentrations variant de 2 à 10 0/0 d'acide acétique, et tombe à -96° avec 25 0/0, à -92° avec 50 0/0 et à -78° avec 75 0/0.

Le pouvoir rotatoire des albumines varie dans le sens contraire avec la concentration de l'acide acétique. L'albumine d'œuf ($\alpha_D = -35^\circ,4$) a fourni, en présence de 3 0/0 d'acide acétique, $-39^\circ,8$; de 12 0/0, $-43^\circ,6$; de 20 0/0, $-60^\circ,7$, etc. Il en a été de même de la lacto-albumine.

L'action des alcalis sur la gliadine augmente régulièrement son pouvoir rotatoire, qui passe de $-98^\circ,1$ à $-114^\circ,6$, pour des concentrations faibles, allant de 0.05 0/0 du liquide à 0.20 0/0; au delà, la rotation s'abaisse par suite d'une décomposition plus avancée de la protéine. La caséine donne le même résultat; pour des concentrations analogues, son pouvoir rotatoire augmente de -116° à -129° , pour diminuer ensuite. Quant à l'albumine ($\alpha_D = -35^\circ,4$), pour les mêmes concentrations en alcali, elle donne $-42^\circ,1$ et -51° .

Gliadine du seigle. — Osborne (*loc. cit.*) a reconnu une telle analogie entre la protéine du seigle, soluble dans l'alcool, et la gliadine du froment, au point de vue de la composition chimique et des propriétés, qu'il les a identifiées.

L'étude de son pouvoir rotatoire ne permet pas cette conclusion. D'ailleurs, la précipitation par l'eau salée d'une solution de farine de seigle dans l'alcool à 70 0/0 fournit une protéine qui n'a pas les propriétés plastiques et adhésives de la gliadine de froment.

Cette protéine brute du seigle, précipitée dans les conditions ci-dessus et redissoute dans l'alcool à 70 0/0, nous a fourni, pour divers échantillons, les pouvoirs rotatoires suivants : $-107^\circ,6$, $-110^\circ,2$, $-112^\circ,2$, bien différents de ceux de la gliadine du froment.

Ce pouvoir rotatoire n'est qu'une moyenne; car, quand on précipite une solution à 70 0/0 par de l'alcool à 95 0/0 de façon à amener cette solution à contenir 80 0/0 d'alcool, on voit se déposer un corps, qui se concrète en une masse caoutchoutée, rappelant les bouillons de gélatine solidifiés par refroidissement, et qui ne ressemble en rien aux précipités que l'on obtient avec les solutions de gliadine. Cette masse se redissout difficilement dans l'alcool froid à 70 0/0, beaucoup plus facilement dans l'alcool chaud.

La solution de cette protéine, étudiée comme les solutions précédentes, permet de lui assigner le pouvoir rotatoire de $-137^\circ,5$ à $-138^\circ,1$. La solution alcoolique qui surnage le précipité, ramenée à 70 0/0 d'alcool, nous a fourni des pouvoirs rotatoires variés dont le plus bas a été de $-87^\circ,8$, c'est-à-dire celui du mè-

lange des deux gliadines du froment; les autres observations se rapportent à des mélanges de la protéine (—137-138°) avec des gliadines. Ces deux groupes de protéines semblent être en quantités sensiblement égales.

Hordéine de l'orge. — La protéine de l'orge, telle qu'elle est extraite par l'alcool, a reçu d'Osborne le nom d'hordéine. Comme celle du seigle, elle n'a aucune propriété adhésive, quand on la précipite de sa solution alcoolique par l'eau salée. Osborne constate qu'elle possède à peu près les propriétés physiques et chimiques de la gliadine, mais que sa composition chimique est différente (carbone, 54.29, au lieu de 52.72, et azote, 17.21, au lieu de 17.66).

Nous avons pu extraire de la protéine brute de l'orge une protéine en tout semblable à celle dont nous venons de signaler la présence dans le seigle, ayant le même aspect caoutchouté et le même pouvoir rotatoire (—130°,9, —132°,8 et —137°). Elle semble accompagnée d'une autre protéine qui est probablement de la gliadine, comme dans le seigle; mais l'orge en renferme si peu que nous n'avons pas pu faire aboutir les fractionnements jusqu'à obtenir une protéine dont le pouvoir rotatoire soit exactement celui de la gliadine.

Maïsines du maïs. — Les protéines du maïs, qui ont été désignées autrefois sous le nom de zéines, ont été appelées maïsines par Donard et Labbé (*C. R.* 1902, t. 135, p. 744, et 1903, t. 137, 264). Ils ont distingué trois maïsines: α , soluble dans l'alcool éthylique et dans l'alcool amylique; β , soluble également dans l'alcool éthylique, mais insoluble dans l'alcool amylique; γ , insoluble dans ces deux alcools, et qu'ils n'ont pu extraire que par l'action des alcalis.

Les deux premières de ces maïsines se confondent avec la zéine, à laquelle Osborne et Harris (*loc. cit.*) ont attribué, dans l'alcool à 80 0/0, le pouvoir rotatoire de —28°.

Nous avons laissé de côté la maïsine γ , à cause de l'incertitude que présente, au point de vue du pouvoir rotatoire, l'extraction de cette protéine par la soude étendue, et notre examen s'est porté uniquement sur les maïsines α et β , dissoutes dans des alcools de concentrations différentes. Les résultats obtenus sont les suivants:

Concentration de l'alcool.	Maïsines α et β réunies.	Maïsine α	Maïsine β
70 0/0.....	33°,6	29°,6	40°,0
80 0/0.....	30°,1	"	"
90 0/0.....	21°,5	23°,1	22°,1

Nous retrouvons, à propos de la maïsine, ce qui a été signalé plus haut, c'est-à-dire la diminution que subit le pouvoir rotatoire du fait de la concentration de l'alcool.

Ces déterminations permettent de conclure que les deux maïsines que Donard et Labbé ont distinguées par leur solubilité dans l'alcool amylique représentent effectivement deux protéines différentes. Si l'on prend en considération que les deux maïsines sont en proportions inégales dans le maïs, on remarque que le pouvoir rotatoire des deux maïsines réunies par le commun dissolvant, l'alcool éthylique, est sensiblement la somme arithmétique du pouvoir rotatoire de chacune d'elles.

Conclusions. — En résumé, nous avons montré dans cette étude :

1° Que la gliadine du froment renferme deux gliadines, que nous proposons d'appeler α ($\alpha_D = -81^\circ,6$) et β ($\alpha_D = -95^\circ$) (1) ;

2° Que le seigle et l'orge renferment, à côté de la gliadine, une protéine nouvelle ($\alpha_D = 137-138^\circ$), à laquelle, pour ne pas compliquer la terminologie, nous proposons de donner le nom d'hor-déine, sous lequel Osborne a désigné l'ensemble des protéines de l'orge ;

3° Que les maïsines α et β , définies par Donard et Labbé, sont effectivement, de par leur pouvoir rotatoire, deux espèces différentes ($\alpha_D = -29^\circ,6$ et -40°) ;

4° Que les pouvoirs rotatoires des protéines des céréales varient avec la concentration en alcool des liqueurs dans lesquelles on les observe.

N° 149. — Sur la recherche de l'albumine. Réponse à M. Repiton ; par M. C. TANRET.

Le *Bulletin* vient d'analyser une note de M. F. Repiton « Sur des causes d'erreur dans l'emploi des réactifs de Tanret et de Millon (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1, p. 751). Ces causes d'erreur seraient, d'après l'auteur, l'abondance des urates et la présence éventuelle du benzonaphtol ingéré comme médicament.

Je rappellerai d'abord que le réactif, qui est constitué par de l'iodomercurate de potassium en solution fortement acétique, précipite des traces d'albumine quand il est employé en excès et que ce précipité ne se redissout ni par la chaleur, ni par l'addition

(1) L'une de ces protéines se confond peut-être avec la mucédine de Ritthausen.

ménagée d'alcool, ce qui le distingue des précipités qui seraient dus à des peptones ou à des alcaloïdes. Mais il va sans dire que si l'urine contient des corps précipitables par l'acide seul du réactif, ces corps se précipitent. De ceux-ci, on ne connaît guère que l'acide urique et l'ancienne mucine ou substance mucinoïde. Or, dès 1871, quand j'ai exposé la technique du réactif pour la recherche de l'albumine, j'ai noté la richesse de l'urine en urates comme une cause d'erreur, mais en même temps j'ai indiqué le moyen bien simple d'éviter celle-ci : soit chauffer, et alors l'acide urique se redissout; soit étendre l'urine de suffisamment d'eau, et alors l'acide ne se précipite plus. La précipitation préalable de l'acide urique recommandée par M. Repiton est donc inutile (*Journ. des connaissances médicales*, 1871; *J. de Ph. et de Ch.*, 1893. Etude sur les réactifs à base d'iodomercurate de potassium et d'iodure ioduré de potassium, etc.).

La substance mucinoïde est assez rare. Comme l'ont observé MM. Bouchard et Cadier (*Soc. de biol.*, 1876), le précipité qu'elle donne avec le réactif n'est pas immédiat, mais apparaît tardivement sous forme de masses nuageuses demi-transparentes. En cas de doute, on doit donc d'abord précipiter ce mucinoïde par l'acide acétique et ne verser le réactif que dans l'urine convenablement filtrée (*loc. cit.* Voir aussi la note de MM. Grimbert et Dufau « Sur le moyen de distinguer l'albumine vraie de la substance mucinoïde des urines dans *J. de Ch. et de Ph.*, 1906, 6^e série, t. 24, p. 193).

Quant au benzonaphtol, j'avoue n'avoir pu constater sa précipitation par le réactif.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur la nature des produits azotés obtenus dans la saponification de la céphaline ; M. COUSIN (*C. R. Soc. biol.*, 16 février 1907, p. 238). — La céphaline, principe azoté retiré du cerveau, analogue à la lécithine, mais s'en distinguant par son insolubilité dans l'alcool, fournit à la saponification un acide glycérophosphorique, des acides gras, des substances azotées.

Les auteurs qui s'étaient occupés de la composition de la céphaline admettaient que ces produits azotés étaient multiples ; à côté de la choline, qui en constitue la majeure partie, ils avaient décrit diverses substances basiques. M. Cousin démontre qu'on ne peut reconnaître aucune substance autre que la choline ; les alcaloïdes décrits par ses devanciers sont vraisemblablement des produits de transformation de la choline par l'action prolongée des alcalis bouillants.

ARTHUS.

Sur les sulfo-éthers urinaires ; M. GUERBET (de Rouen) (*C. R. Soc. biol.*, 16 février 1907, p. 252). — La quantité des sulfo-urinaires, chez l'homme sain, est sensiblement proportionnelle à la quantité de l'azote total éliminé.

Le rapport normal des sulfo-éthers à l'azote total, ne dépasse pas 1,40 0/0. Il est toutefois un peu plus élevé dans le régime végétarien ; mais, à cette exception légère près, la nature de l'alimentation ne paraît pas avoir d'influence sur ce rapport.

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 150. — Sur le point de fusion de l'arsenic ;
par MM. A. GUNTZ et BRONIEWSKI.**

On sait depuis longtemps que lorsqu'on chauffe de l'arsenic à la pression ordinaire, ce métalloïde se volatilise sans fondre ; mais d'après Landolt (1), en tube scellé, sous la pression de sa propre vapeur, on peut, vers le rouge sombre, en obtenir la fusion.

Mallet (2), qui reprit ces expériences, reconnut qu'on peut obtenir de l'arsenic fondu, entre les températures de fusion de l'antimoine et de l'argent. Nous avons cru utile de resserrer ces limites.

De l'arsenic purifié par distillation dans l'hydrogène a été placé dans un tube de quartz et une série de tubes en verre dur ; tous ces appareils ont été scellés à la lampe après qu'on y eût fait le vide à la pompe à mercure. L'appareil de chauffage se composait d'un petit four à résistance de platine qu'on pouvait, à l'aide d'une résistance, maintenir à température constante mesurée avec le couple rhodié de M. Lechatelier.

Le tube contenant l'arsenic, de 5 c. de longueur environ, enveloppé dans de la toile d'amiante, était recouvert de sable pour obtenir à l'intérieur une température uniforme et éviter le phénomène de distillation partielle. Les expériences ont été faites de 400 à 1200°. Jusqu'à 700°, on a employé les tubes de verre, au delà le tube de quartz ; elles ont montré que l'arsenic ne devient pas liquide à une température fixe, mais passe par l'état pâteux. Au-dessus de 500°, les morceaux d'arsenic se ramollissent, se soudent entre eux, et prennent lentement, sous l'influence de la pesanteur, la forme du réservoir. La partie fondue peut être facilement distinguée ; elle est brillante, d'un gris d'acier, tandis que

(1) LANDOLT. *Jahresberichte*, p. 182 ; 1859.

(2) MALLET. *Chemical News*, t. 26, p. 97 ; 1872.

l'arsenic non fondu est d'un noir mat. Quand tout l'arsenic est fondu, un ménisque commence lentement à se dessiner; il est altéré, pendant le refroidissement, par les cristaux d'arsenic que dépose la vapeur. Le phénomène se produit d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Ainsi, l'on obtient la même proportion d'arsenic fondu en 10 minutes de chauffe à 700° qu'en 12 heures à 520°. A 500°, la fusion se produit encore, mais est extrêmement lente; l'arsenic rappelle alors par sa viscosité la poix à la température ordinaire. A température très élevée, vers 1200°, la fusion de l'arsenic se produit pour ainsi dire instantanément.

Nous avons remarqué qu'à cette haute température, l'intérieur du tube de quartz (1) s'était fortement dépoli; nous n'avons pu jusqu'ici déterminer la cause de cette altération.

On peut donc admettre que 500°, température la plus basse à laquelle l'arsenic puisse avec le temps prendre la forme du réservoir qui le contient, est la température de fusion de ce métalloïde, qu'il faut, dans ces conditions, considérer comme un liquide extrêmement visqueux et dont la viscosité décroît avec l'élévation de température.

C'est là un exemple curieux d'un corps cristallisé ne présentant pas un point de fusion déterminé.

**N° 151. — Sur les produits accessoires
de l'hydrolyse de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène;
par M. M. DELACRE.**

J'ai montré, dans une note précédente (2), que le traitement de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène par l'acétate de potasse à 100° donne, à côté du carbure régénéré, l'acétate de l'alcool pinacolique tertiaire.

Le bromure de l'alcool pinacolique agit de même, à ce détail près qu'on retrouve dans les résidus une petite quantité d'un bromure dont la constitution n'a pu être déterminée, et des traces de composés dissymétriques.

Pour des raisons que j'exposerai dans la note suivante, mon attention a été, depuis longtemps, appelée sur la question de savoir si ces mêmes composés dissymétriques ne se retrouvent pas

(1) Les dimensions du tube étaient les suivantes : longueur, 50 mm. : diamètre extérieur, 8 mm. ; épaisseur des parois, 2 mm.

(2) Ce volume, p. 575.

aussi à l'état de traces dans l'hydrolyse de la bromhydride du tétraméthyl-éthylène. Certains faits signalés antérieurement semblaient m'autoriser à croire qu'il en était réellement ainsi.

L'étude de l'action de l'acétate ne les ayant pas confirmés, j'ai cru devoir reprendre l'emploi de la potasse aqueuse, réactif qui m'avait primitivement servi dans l'étude scrupuleuse de cette hydrolyse.

Première expérience. — Elle a été conduite comme suit :

Opération.	Tétraméthyl-éthylène.	Carbure régénéré.	Résidu.	Rectification du résidu.	Bromure résiduel traité par l'acétate (1). Rectification :
I	1551	1098 (3)	279	a) - 90... 42 gr. b) 90-125... 22 c) 125-130... 171 d) Rés. 23	c) - 90... 64 gr. 98-145... 1 145-160... 8 * Rés. 4
II	1098	738	342	a) - 90... 66 b) 90-100... 7 c) 100-110... 14 d) 110-121... 53 e) 122-130... 168 f) Rés. 15	e) (3) - 90... 54 90-145... 1 145-165... 9 * Rés. 8
III	811	405 (4)	303	(5) a) -100... 127 b) 100-125... 23 c) 125-135... 53 d) Rés. 68	b) c) d) - 90... 41 90-150... 1 150-170... 5 * 170-180... 2 Rés. 9
IV	659	294	270	a) -100... 103 b) 100-120... 7 c) 120-145... 149 d) Rés. 10	e) - 90... 38 90-140... 1 140-165... 6 * Rés. 9
V	437	122	189	a) -120... 58 b) 120-145... 113 c) Rés. ?	b) - 90... 36 90-140... 1 148-160... 7 * Rés. 6

(1) Les lettres indiquées avant chaque rectification désignent les fractions de la colonne précédente qui ont été traitées par l'acétate. Toutes les fractions marquées d'un astérisque ont l'odeur d'acétone primaire.

(2) On a perdu par accident 165 gr. de bromure.

(3) Même traitement des fractions c) d) f) :

-106	38
100-145	2
145-170	5
170-180	8 *
Rés.	12

(4) On a perdu par accident 169 gr. de bromure.

(5) Distillation trop rapide et produit mal séché.

Partant de 1551 gr. de tétraméthyl-éthylène que j'avais reconnu exempt de toute trace de dérivé dissymétrique, j'ai saturé de gaz

bromhydrique exempt de brome ce carbure placé dans un appareil à reflux par portions de 400 gr. Lorsque le gaz n'est plus absorbé, on transvase le produit dans un flacon bouché où il est conservé, fumant pendant 24 heures. On le lave à l'eau, puis on le dessèche au chlorure calcique. Dans l'expérience ici décrite, ce bromure n'a pas été rectifié (1).

On procède ensuite à l'hydrolyse du bromure brut. 165 gr. sont chauffés au bain-marie, à reflux, pendant une demi-journée, avec 65 gr. de potasse caustique pure dissous dans 300 gr. d'eau. On distille à la vapeur d'eau, on décante et on dessèche soigneusement au chlorure calcique. On sépare par distillation fractionnée en-dessous de 80° les carbures formés. Le résidu, soumis à un nouveau traitement semblable par la potasse, donne une nouvelle portion de carbure et un nouveau résidu. Les deux portions de carbure sont réunies dans le tableau précédent sous la rubrique « carbure régénéré » ; la colonne suivante est réservée au résidu obtenu par élimination du carbure après la seconde hydrolyse.

Ce résidu est séché à plusieurs reprises avec du chlorure calcique ; on se sert à la fin de chlorure fondu pur et granulé que l'on mélange avec des pastilles de potasse ; il est ensuite distillé à la colonne.

Le bromure que l'on retire de cette manière est traité en tubes scellés, à 200°, par son poids d'acétate de potasse fondu. Il se forme ainsi une petite quantité d'un produit bouillant vers 155° et qui possède l'odeur de l'acétine de l'alcool primaire antérieurement décrit.

Ainsi se termine l'opération I.

L'opération II remet en œuvre le carbure régénéré ; on opère exactement de même, et, comme on le voit, il se forme finalement la même acétine bouillant à 145-165°.

Dans les opérations suivantes, on traite en même temps que le « carbure régénéré » celui recueilli dans les rectifications des résidus et des acétines ; mais, les quantités s'étant fort réduites, on a englobé dans chacune deux traitements successifs par l'acide bromhydrique avec régénération.

Les fractions 145-165° du traitement par l'acétate contiennent l'acétine, objet de mes recherches. En y ajoutant quelques gram-

(1) La distillation du bromure dans le vide sépare un résidu noir dont la composition est inconnue, mais qui, par l'acétate à 200°, ne fournit pas de carbure donnant, après l'action du brome puis de la potasse, la réaction des acétyléniques (voir ce volume, p. 577, note 1 ; au lieu de — 80° Rés., lisez — 80°, 3 gr. Rés. ; voir aussi p. 579).

mes recueillis par une seconde rectification des fractions accessoires, elles pesaient en tout 48 gr.

— Cette même acétine semble se former par le traitement direct de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène par l'acétate à 200°. 169 gr. ont donné :

- 90°.....	67 gr.
90-145.....	2
145-165.....	2
Rés.....	5

Elle se forme aussi par le traitement du bromure de l'alcool pinacolique. 1500 gr. d'alcool, transformés en bromure qui a été hydrolysé comme ci-dessus, ont donné 155 gr. de résidu dont le traitement par l'acétate à 200° a donné :

- 90°.....	55 gr.
80-140.....	3
140-145.....	3
145-150.....	4 odeur d'acétine prim.
Rés.....	?

C'est sur la foi d'essais de ce genre que j'ai cru pendant quelque temps à l'identité des produits accessoires que l'on recueille tant dans le traitement du bromure de l'alcool pinacolique secondaire que dans le traitement de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène.

— L'acétine obtenue plus haut (48 gr.), traitée à reflux pendant deux heures par 4 p. de potasse en poudre, puis distillée et séchée, a donné à la rectification :

-135°.....	3 gr.
135-145.....	21
145-160.....	3
Rés.....	5

Les 21 gr. séchés sur du carbonate de potasse, et filtrés, ont donné par une seconde rectification :

-133°.....	1 gr.
133-139.....	3
139-142.....	6
142-144,5.....	2
Rés.....	2

Ce résultat si net semblait donner raison à mon opinion et permettre un rapprochement avec l'alcool primaire



(Eb. 141°). C'est bien un alcool : 17 gr. de différentes fractions absorbent 18 gr. de gaz bromhydrique ; à 100°, en tube scellé, il se sépare 4 cc. d'eau ; on sature une seconde fois de gaz bromhydrique la couche décantée, et on chauffe à nouveau.

Le bromure, lavé et séché, est attaqué facilement (1 cc.) par le brome (3 cc.) ; après l'action de la potasse alcoolique, on n'a pas obtenu trace de précipité cristallin par le nitrate d'argent alcoolique.

17 gr. de ce même bromure et 40 cc. de potasse alcoolique, chauffés pendant 2 jours à 150° en tube scellé, ont donné après distillation à la vapeur :

a	-50°.....	0
b	50-60.....	2 ^{cc} ,5
c	60-70.....	2 cc.
d	Rés.....	2 gr.

La fraction *b* (1/2 cc.), additionnée de brome (1 cc.), ne donne pas de précipité cristallin par le nitrate d'argent alcoolique, après l'action de la potasse alcoolique (1).

Par cette première expérience, l'identification du bromure résiduel de la bromhydrine avec un composé dissymétrique avait donc échoué. Cependant, je ne me trouvais pas encore pleinement convaincu. Cette expérience avait été exécutée avant l'acquisition des résultats par lesquels j'ai établi les différences légères, mais nettes, entre le bromure de l'alcool secondaire et la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène. D'après des résultats étudiés jusque-là avec trop peu de précision, je croyais ces deux bromures identiques jusque dans leurs produits accessoires ; d'autre part, la présence de composés primaires me paraissant tout aussi difficile à expliquer dans le premier cas que dans le second, j'inclinai plutôt à admettre leur identité. Je craignais donc qu'une isomérisation

(1) J'ai fait parallèlement la réaction avec 17 gr. d'alcool primaire dissymétrique. La distillation finale a donné :

40-45°.....	3 cc.
45-90°.....	0.1 cc. ; rien à 70°.
Rés.....	5 gr.

La première fraction donne magnifiquement la réaction avec le nitrate d'argent alcoolique après l'action de Br, puis de KOH.

ne se soit produite dans le traitement du précieux bromure de l'alcool résiduel examiné ci-dessus; cette isomérisation eût été analogue à celle que j'avais constatée dans l'étude du pseudobutyl-éthylène.

Puis l'étude de l'action de l'acétate m'avait montré (1) que les dissymétriques ne se retrouvent dans les résidus de bromure d'origine secondaire qu'à l'état de *traces*, et ne se forment, avec l'acétate à 200°, que par une réaction probablement accessoire.

Dans ces conditions, et pouvant éviter par l'action de la potasse aqueuse la régénération de l'alcool tertiaire, j'entrevois obtenir par ce réactif un bromure résiduel plus pur; j'espérais aussi, en remplaçant l'acétate de potasse par l'acétate d'argent, arriver plus systématiquement, et avec des rendements appréciables, à l'acétine lui correspondant.

Seconde expérience. — Je me suis donc mis en devoir de répéter mes essais avec une nouvelle quantité de tétraméthyl-éthylène (2765 gr.) exempt de carbure dissymétrique.

La préparation de la bromhydrine se fait comme nous l'avons indiqué dans la première expérience.

Préparation de la bromhydrine.

Op.	Tétraméthyl-éthylène.	Bromure lavé.	Bromure séché et filtré.	Bromure dist. dans vide.	Résidu de la distillation.
I	2765	5276	5115	5007	70
II	2250	4129	4058	3960	50
III	1930	3537	3483	3396	60

L'hydrolyse du bromure se fait en chauffant 200 gr. pendant un jour, au bain-marie, avec 150 cc. de potasse caustique de densité 1.42 (42.5 0/0) et 250 cc. d'eau. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant d'Allihn se terminant par un petit barboteur contenant de l'eau. Pendant la chauffe, il se sublime dans le réfrigérant des traces de cristaux. On fait pour chaque opération deux hydrolyses successives.

Hydrolyse du bromure.

Op.	Bromure mis en œuvre.	Produit brut de l'hydrolyse.		Rectification.	
		décanté.	séché et filtré.	-75°.	Résidu.
I	5007	3009	2925	1937	998
	998	"	"	345	244
II	3960	2364	2359	1388	921
	921	"	"	339	230
III	3396	2095	"	1279	787
	787 (2)	"	340	254	82

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 575; 1907.

(2) On a perdu 150 gr. de ce bromure.

La distillation des résidus de 2^e hydrolyse très soigneusement desséchés se fait comme suit :

I (180 gr.)		II (223 gr.)		III (82 gr.)	
-100°.....	2 ^{gr}	-110°.....	20 ^{gr}	- 80°.....	8 ^{gr}
100-123.....	8	110-130.....	187	80-130.....	53
123-140.....	155	Res.....	5	Rés.....	12
Rés.....	15				

Traitement du bromure distillé par son poids d'acétate d'argent; on chauffe à reflux au bain d'huile, puis on distille, on dessèche et on rectifie :

I (brut 109 gr.)		II (brut 102 gr.)		III	
-75°.....	23 ^{gr}	- 80°.....	69 ^{gr}	70-115°....	8 ^{gr}
75-120.....	2	80-138.....	13	115-138.....	7
120-135.....	2	138-145.....	8	140-145.....	9
135-143.....	53	Rés.....	7	Rés.....	3
Rés.....	5				

L'acétine (130-145°) a été saponifiée en la chauffant à reflux avec 3 p. de potasse pulvérisée; on distille au bain d'huile, on dessèche avec des pastilles de potasse, on filtre et on rectifie :

I.		II et III.	
65-115°.....	3 gr.	-115°.....	1 gr. (1)
115-125.....	10	115-123.....	3
125-135.....	6	123-135.....	2
135-143.....	17	135-143.....	3
Rés.....	5	Rés.....	2

J'avais supposé que ces dernières distillations accusaient la présence de deux fractions d'alcools : l'une bouillant vers 120°, qui pouvait contenir les alcools secondaire et tertiaire ; l'autre, vers 140°, qui aurait pu être l'alcool primaire que je cherchais. J'ai essayé de les identifier par le chlorure d'acétyle, réactif proposé par M. Henry pour distinguer les alcools pinacoliques secondaire et tertiaire.

Les fractions vers 120° (13 gr.), refroidies dans un mélange de glace et de sel, ont été additionnées de leur poids de chlorure d'acétyle, après quelque temps, on chauffe au bain-marie, on lave

(1) Ne donne pas la réaction des acétyléniques après l'action du brome, puis de KOH.

à l'eau, on décante, on dessèche au chlorure de calcium et on rectifie :

75-115°.....	10 gr. mél. de tétraméthyléthylène et de $C^6H^{13}Cl$
115-135°.....	1
135-143°.....	0,5
Rés.....	2 noir.

Ces fractions ne contiennent donc pas d'alcool secondaire (1).

Quant aux fractions vers 140° (18 gr.), traitées de la même manière par le chlorure d'acétyle, elles ne se sont pas montrées attaquées ; le produit est plus lourd que l'eau ; c'est donc un bromure qui a résisté, par nature ou accidentellement, à l'action de l'acétate d'argent. Chauffé à 200°, pendant un jour, avec son poids d'acétate de potasse, il a donné à la rectification :

- 80°.....	3 gr.
80-145°.....	0,5
145-150°.....	3 odeur nette d'acétine.
Rés.....	1

A 150°, le ballon distillatoire est complètement vide de liquide. La première fraction ne donne aucun précipité cristallin par le nitrate d'argent alcoolique, ni directement, ni après l'action du brome et de la potasse.

Conclusions. — Dans les expériences que je viens de relater, l'hydrolyse de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène par la potasse aqueuse donne une forte proportion de carbure régénéré. Le produit résiduel ne contient probablement pas d'alcool et, en tous cas, pas en quantité appréciable ; je considère qu'il est constitué par plusieurs bromures isomériques, et par notamment :

1° Un bromure d'alcool primaire ; c'est celui le plus difficilement attaquant ; il semble résister assez bien à l'action de l'acétate d'argent. Par l'action de l'acétate de potasse à 200°, il donne une acétine ; il se forme en même temps des carbures qui ne sont pas

(1) Examen comparatif de l'action du chlorure d'acétyle avec chaque fois 10 gr. d'alcool pinacologique :

I, tertiaire	II, secondaire	III, mélange à parties égales
100-111. 8	-135..... 0	114-115..... 3
Rés..... 2	135-145..... 9	115-120..... 1
	Rés..... 3	120-130.... 1
		130-135..... 2
		Rés..... 2

dissymétriques, mais il n'est pas possible de décider si ces derniers viennent d'une impureté, d'une réaction secondaire, ou d'une isomérisation. J'attribue à ce bromure la constitution $(\text{CH}_3)_3\text{CH}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$; ce serait le produit anormal de la fixation de HBr sur le carbure de Couturier. Je ne suis pas encore parvenu à préparer cette dernière bromhydrine.

2° Un bromure qui régénère l'alcool tertiaire à la suite de l'action de l'acétate d'argent. L'existence de ce nouveau bromure me semble se déduire des essais précédents, à moins toutefois que l'acétate d'argent, sous pression ordinaire, ne puisse agir sur l'alcool tertiaire à la manière de l'anhydride acétique, ce que je n'ai pas essayé.

On sait que la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène régénère ce carbure par l'acétate d'argent (1).

Prenons maintenant comme exemple l'opération I de la 2° expérience ci-dessus. Dans la distillation du résidu, la plus grande partie de l'alcool tertiaire, s'il y en avait, aurait été éliminée sous 123°; le bromure $(\text{CH}_3)_3\text{CH}.\text{CBr}(\text{CH}_3)_3$, qui pouvait y rester, ne donnerait pas d'acétine par l'acétate d'argent. Après l'action de ce réactif, une nouvelle rectification a éliminé l'alcool qui aurait pu résulter du traitement de la potasse aqueuse et aurait échappé à la rectification précédente, donnant ainsi un mélange (135-143°) d'acétine et de bromure. Il est probable que c'est l'acétine qui a fourni l'alcool tertiaire (Eb. vers 120°), et, à moins qu'elle ne provienne de l'action de l'acétate d'argent sur l'alcool, on est amené à conclure que le bromure qui lui donne naissance est différent de $(\text{CH}_3)_3\text{CH}.\text{CBr}(\text{CH}_3)_3$. Ce bromure, dont nous ne soupçonnons pas la constitution, donnerait l'acétine tertiaire à la suite d'une isomérisation.

Comme résultat de ces longues expériences, on peut dire que les composés dissymétriques n'ont pu être découverts dans les résidus de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène. On jugera peut-être par ce qui précède qu'il y a peu d'espoir de les y trouver par des méthodes du genre de celles que nous avons suivies.

On conçoit d'ailleurs que ces produits dissymétriques soient particulièrement difficiles à découvrir, puisque $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$ étant pratiquement représenté par $(\text{CH}_3)_3\text{CH}.\text{CBr}(\text{CH}_3)_3$, les combinaisons dissymétriques ne peuvent se retrouver que sous forme primaire $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$. Dans ces conditions, le

(1) *Bull. Sos. Chim.* (3) t. 35 p. 813.

problème se pose dans les circonstances les plus défavorables, puisqu'il s'agit de passer d'un dérivé tertiaire à un dérivé primaire.

Avant de terminer, je désire attirer encore l'attention sur un fait qui évitera peut-être de tirer des expériences qui précèdent une conclusion trop étroite.

Dans les résidus du bromure de l'alcool secondaire, nous retrouvons, par l'action de l'acétate de potasse à 200°, des traces d'une acétine qui paraît pouvoir être identifiée soit avec celle de $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$, soit avec celle de $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$.

On a pu voir que, pour étudier ce détail d'une manière un peu précise, il faudrait mettre en œuvre plus de 15 kilogr. d'alcool pinacolique et on jugera qu'il pourra s'élucider plus facilement par la découverte des éthers haloïdes normaux de l'alcool secondaire.

Quoi qu'il en soit, l'existence de $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ dans le produit qui serait normalement $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CHBr}.\text{CH}_2$ pourrait montrer l'insuffisance de nos formules simples. En effet, étant donné que la formule simple $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2$ suffirait à représenter, d'une manière absolument rigoureuse, la constitution de l'alcool secondaire pinacolique, il serait bien difficile d'admettre que, dans les conditions où se forme son bromure, on puisse invoquer la présence de $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}=\text{CH}_2$ pour expliquer la formation d'un alcool primaire. La difficulté serait la même pour interpréter l'existence du bromure correspondant anormalement au carbure de Cousturier (1).

N° 152. — Faits et hypothèses sur les isomérisations des dérivés de la pinacone; par M. M. DELACRE.

On sait qu'il existe dans les dérivés de la pinacone deux types de formules susceptibles de passer de l'un à l'autre. J'ai démontré que l'une de ces transformations, celle de dissymétrique en symétrique, peut seule jusqu'aujourd'hui être considérée d'une manière certaine comme un changement de structure. En effet, partant d'un com-

(1) Les expériences décrites dans cette note ont été exécutées avec l'acide de mon préparateur, M. E. Bauduin, dont je me plais à reconnaître ici les services dévoués.

posé dissymétrique et *non symétrique* (pseudobutyl-éthylène), on arrive à un isomère symétrique et *non dissymétrique* (tétraméthyl-éthylène). Cependant, pour établir cette proposition d'une manière absolument rigoureuse, il importait précisément de démontrer que le tétraméthyl-éthylène n'est pas dissymétrique, ni susceptible d'agir comme tel.

Nous savons que ce carbure $(\text{CH}^3)_3\text{C} = \text{C}(\text{CH}^3)_3$ n'a probablement pas été décrit à l'état de pureté, et que, préparé au moyen des carbures monohalogénés, il est toujours mélangé du carbure de Couturier $(\text{CH}^3)_3\text{CH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. Cependant, sans examiner la question de savoir si l'un quelconque de ces deux carbures est susceptible d'exister pratiquement exempt de son congénère, considérons seulement la symétrie de la formule. Celle-ci peut-elle être regardée d'une manière absolument rigoureuse comme non dissymétrique? En d'autres termes, puisque $(\text{CH}^3)_3\text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}^3$ se transforme en $(\text{CH}^3)_3\text{C} = \text{C}(\text{CH}^3)_3$, cette dernière formule représente-t-elle la limite de stabilité moléculaire?

Pour apporter des éléments à la solution de ce problème, on pourrait se proposer de rechercher si la transformation du type dissymétrique en symétrique est complète; mais il est bien préférable, pour des raisons que l'on appréciera aisément, de choisir la méthode inverse.

Soit X représentant la formule simple du pseudobutyl-éthylène, et Y celle du tétraméthyl-éthylène. Y étant la limite de stabilité moléculaire, il sera impossible de rétrograder de Y vers X. Enfin, si on choisit une méthode de transformation de X en Y, on ne pourra passer de Y à X, en proportion aussi minime que ce soit, *par la même méthode de transformation*.

Dans le cas où le passage de Y à X serait possible, il me semble certain que le maximum de stabilité, pour les conditions de l'expérience, serait situé quelque part sur l'axe qui réunit X à Y. Ce point déterminerait l'individualité chimique expérimentale et celle-ci devrait être figurée par une formule double.

En ce qui concerne le pseudobutyl-éthylène, la question se réduisait à savoir si le traitement du tétraméthyl-éthylène par HBr ne produit pas des traces de bromure dissymétrique.

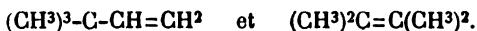
J'avais été encouragé à poursuivre l'étude de ce problème par certains résultats recueillis au cours de mes travaux. En saturant d'acide bromhydrique le pseudobutyl-éthylène brut (contenant 15 0/0 d'acétylénique) et décomposant par l'acétate à 200° le bromure obtenu, j'ai isolé une forte proportion d'acétine bouillant

vers 135°, et fournissant par hydrolyse un alcool bouillant à 141°, $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$.

En traitant de la même manière de grandes quantités de bromhydrine du tétraméthyl-éthylène, j'obtenais des *traces* d'acétine bouillant à la même température. Je suis parvenu à isoler suffisamment de cet éther pour le saponifier ; il donne un alcool bouillant à la même température que l'alcool primaire que nous venons de rappeler. Pourtant, il y a lieu de conclure des expériences décrites dans la note précédente qu'il ne lui est pas identique ; en aucun cas, nous n'avons pu effectuer la réaction des acétyléniques avec une bromhydrine dérivée du tétraméthyléthylène.

La preuve que j'avais longtemps espérée, pour asseoir la formule complète du pseudobutyl-éthylène et de l'alcool secondaire qui lui correspond, nous échappe donc encore. Elle est peut-être infiniment délicate à établir. Il nous sera permis, en attendant que d'autres recherches puissent être instituées, d'examiner quelques conséquences de la conception à laquelle nous avons adhéré, et de faire à son sujet quelques rapprochements.

Dans le cas où il existerait entre

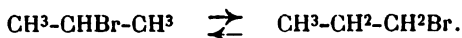


les liens que nous avons supposés, la raison d'être de l'isomérisation serait très claire. Il y a, en effet, une différence considérable entre les aptitudes des deux carbures à fixer les acides halogénés : le tétraméthyl-éthylène fixe avidement les acides chlorhydrique et bromhydrique, tandis que le pseudobutyl-éthylène ne s'y combine pas sous la pression ordinaire. Il m'a fallu chauffer ce dernier avec de l'acide chlorhydrique, pendant quinze jours et nuits, à 100°, pour le transformer complètement en chlorhydrine.

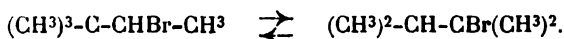
La chlorhydrine ainsi obtenue est celle du tétraméthyl-éthylène. C'est donc sous la forme de carbure symétrique que l'individu hypothétique $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ serait attaqué par les acides halogénés. L'isomérisation du pseudobutyl-éthylène trouverait donc dans cette hypothèse une explication aussi simple qu'expérimentale, et si, dans l'étroit domaine de l'action de HBr à basse pression sur les deux isomères de l'hexylène que nous considérons ici, cette hypothèse est encore toute gratuite, au moins peut-elle trouver un appui sérieux dans certaines analogies qu'on nous permettra de rappeler.

Avec des idées semblables à celles que je viens de développer et qui ont fait, depuis plusieurs années, le but exclusif de mes

recherches, M. Faworski a étudié récemment, dans un important mémoire (2), l'isomérisation d'une série de bromures mono- et bi-substitués. Il admet notamment que les bromures des alcools propyloxy primaires et secondaires correspondent au même équilibre à 250° :



Le fait a été étudié sur un nombre assez grand d'exemples pour pouvoir être considéré comme général ; peut-être s'appliquerait-il aux bromures des alcools pinacoliques secondaires et tertiaires :



On constate, il est vrai, dans ce dernier cas, un déplacement de CH^3 , alors que, dans ceux étudiés par M. Faworski, il y a simple déplacement d'hydrogène. Je crois cependant que cela ne doit pas nous empêcher de les assimiler. M. Tiffeneau (2) a fait observer avec raison, et établi sur les comparaisons les plus légitimes, que ce déplacement de CH^3 dans la « transposition pinacolique » est un phénomène absolument normal et en tous points comparable aux migrations d'hydrogène. J'ai moi-même, à différentes reprises, émis la même manière de voir ; pour en augmenter la vraisemblance, j'ajouterais que, dans les réactions des composés organo-zinciques, il se fixe, suivant la complexité moléculaire, soit de l'hydrogène, soit des radicaux hydrocarbonés ; il est donc légitime de croire que, dans les transpositions, il se déplace, suivant la complexité moléculaire, soit de l'hydrogène, soit des radicaux hydrocarbonés.

Si nous considérons maintenant le premier membre de l'équation d'équilibre ci-dessus, nous remarquons que $(\text{CH}^3)^3\text{-C-CHBr-CH}^3$ n'existe pas dans les conditions de l'expérience, et ne peut être représenté que par le dérivé primaire correspondant. Dans ces conditions, la réversibilité du phénomène de transposition et la formation d'un dérivé dissymétrique à partir du bromure tertiaire étaient d'une réalisation particulièrement difficile, puisqu'il s'agissait de passer d'un alcool tertiaire à un alcool primaire.

Si la formule double représente expérimentalement l'individualité chimique du bromure propyloxy à 250°, il est permis de se demander pourquoi une formule simple serait justifiable à une température inférieure ; on conçoit, en effet, que l'un des deux iso-

(1) *Liebig's Ann.*, t. 354, p. 325 ; 1907.

(2) *Ann. chim. et phys.* (8), t. 10, p. 322 ; 1907.

mères devienne infiniment petit, mais il semble difficile d'admettre qu'il s'annule.

Il existe dans mes recherches anciennes des constatations assez intéressantes à cet égard. Le pentachlorure de phosphore, sous forme de vapeur, est représenté par les formules $\text{PCl}_5 + \text{Cl}_2$; j'ai démontré qu'il agit comme tel bien en dessous de la température à laquelle sa dissociation commence à se manifester (1); dès la température ordinaire, il exerce son action sur le tétraméthyl-éthylène comme simple chlorurant; (2) son action sur l'alcool trichloré (3), donnant du phosphate de trichloréthyle, se manifeste nettement comme celle d'un mélange de trichlorure de phosphore et de chlore à une température plus élevée. Si donc il existe une différence dans la nature physique de PCl_5 à froid et à chaud, on peut dire que cette différence n'existe pas au point de vue chimique.

On voit que, dans cet ordre d'idées, la formule simple deviendrait, pour certains individus chimiques, une véritable abstraction; elle ne serait vraie qu'à la limite.

Le fait est que les réactions organiques, même les plus nettes, sont très généralement accompagnées de produits secondaires dont la formation a été rarement complètement éclaircie. Il est bien certain que ceux-ci, pour accessoires qu'ils sont, ne peuvent pas être regardés comme accidentels, et que leur existence devra trouver tôt ou tard une explication rationnelle. Une formule de constitution plus large pourra peut-être présenter de l'utilité dans cette voie.

Quoi qu'il en soit, la formule d'équilibre du pseudobutyl-éthylène est encore, à l'heure actuelle, une pure hypothèse n'ayant pour elle que la vraisemblance des rapprochements que nous venons de faire. Au point de vue strictement expérimental, on peut dire que la transformation du pseudobutyl-éthylène en tétraméthyl-éthylène, ne pouvant être considérée jusqu'aujourd'hui comme réversible, est, jusqu'à plus ample informé, une véritable transposition moléculaire,

Dans les cycles de réactions que j'ai introduits antérieurement, la transposition de dissymétrique en symétrique, dont je viens d'examiner l'exemple le plus remarquable, est contrebalancée par le phénomène inverse. Celui-ci ne se manifeste guère que dans le

(1) *Bull. acad. Belgique*, cl. des sciences, 1904, p. 189.

(2) *Recherches sur la notion...* etc. Lamertin, Bruxelles 1935.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 48, p. 784; 1887.

passage de la pinacone à la pinacoline ; je l'ai remarqué aussi, il est vrai, dans la transformation du bromure de pinacone en pinacoline, mais il semble que l'on puisse assimiler ce cas au précédent.

La transformation de symétrique en dissymétrique, malgré sa célébrité, est bien loin d'atteindre le degré de certitude que nous avons constatée pour l'isomérisation du pseudo-butyl-éthylène en tétraméthyl-éthylène. Elle s'appuie sur une réaction brutale (pinacone $\rightarrow$ pinacoline) qui ne donne que des rendements de 25 à 30 0/0 ; de plus, dans aucune réaction connue, la pinacone ne donne exclusivement des dérivés symétriques, en sorte que tout ce que l'on est en droit de conclure rigoureusement, c'est que la pinacoline est plus dissymétrique que la pinacone. Admettre que la pinacone n'est que symétrique me paraît actuellement impossible au point de vue strictement expérimental. Cette opinion ne peut se justifier que par la notion de l'individualité chimique que nous ont léguée nos maîtres. Celle-ci est une pure conception *a priori* et, comme telle, mérite d'être vérifiée ; il y a d'ailleurs longtemps que tous les phénomènes de migrations atomiques, d'énolisation et de tautomérisation ont demandé qu'elle soit élargie.

Ce n'est pas que la littérature chimique manque d'indications au sujet de la transformation de la pinacone en pinacoline. On a supposé qu'il se forme, à partir de la pinacone, de l'oxyde de tétraméthyl-éthylène, lequel se transformerait en pinacoline. On a supposé aussi qu'il se forme d'abord une pinacone dissymétrique $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Enfin M. Tiffeneau (1) admet l'existence d'un

intermédiaire $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C} - \text{C} - (\text{CH}_3)_2$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O}$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$

ce que la notion de la valence a d'embarrassant pour interpréter l'isomérisation.

Mais ce ne sont là que des hypothèses. C'est si vrai que la préparation de la pinacoline n'a jamais fait l'objet d'une étude systématique, et que nous ignorons complètement le mécanisme de la transformation de la pinacone en pinacoline. On a admis que cette réaction se fait par l'intermédiaire de l'oxyde ; mais cet oxyde n'est connu tout au plus que par sa propriété de s'hydrater ; nous ignorons complètement s'il se transforme en pinacoline, dans

(1) *Ann. chim. et phys.* (8), t. 10, p. 322 ; 1907.

quelles conditions, et si cette isomérisation a lieu directement ou bien par l'intermédiaire de la pinacone.

Cependant, si l'oxyde de tétraméthyl-éthylène est peu connu, certains de ses homologues le sont mieux et subissent la transposition cétonique par l'acide sulfurique dilué. M. Tiffeneau, dont les travaux ont rendu ce fait très général, a trouvé que certaines de ces cétones se forment plus aisément à partir du glycol qu'à partir de l'oxyde correspondant ; c'est ainsi que l'auteur en arrive à l'interprétation rappelée plus haut, pour remplacer celle attribuant le rôle d'intermédiaire à l'oxyde.

S'il en est réellement ainsi, si l'oxyde de tétraméthyl-éthylène ne sert pas de passage entre la pinacone et la pinacoline, il semble que l'on puisse interpréter les faits sans rejeter d'une manière absolue la formation de l'oxyde. On pourrait admettre que, dans sa déshydratation, la pinacone se trouve en présence de deux réactions possibles : la première serait la formation de l'oxyde, mais, par le fait que cet oxyde peut s'hydrater à nouveau pour revenir au point de départ, cette réaction s'annulerait ; la seconde serait interprétée par le schéma de M. Tiffeneau. J'estime qu'elle pourrait l'être encore autrement, car rien n'indique que la déshydratation doit se faire en passant par un intermédiaire appartenant au même étage carboné.

On supposait que l'acétophénone C^8H^8O , pour donner le triphénylbenzène $C^{24}H^{18}$, passait par les intermédiaires en apparence normaux $C^{16}H^{14}O$ et $C^{24}H^{20}O$. J'ai démontré (1) que, contrairement à ces prévisions, les intermédiaires sont $C^{16}H^{14}O$, puis $C^{32}H^{28}O^2$, puis $C^{32}H^{26}O$, puis $C^{25}H^{22}$, pour arriver enfin, et probablement après une nouvelle polymérisation, à $C^{24}H^{18}$.

D'autre part, la synthèse de la pinacone au moyen de l'acétone, que l'on considérerait comme un phénomène fort peu compliqué, est une réaction que nous ne connaissons pas (2) ; il est probable que, là aussi, la pinacone est le résultat de la scission d'un composé plus complexe.

Dans la déshydratation de la pinacone, phénomène en apparence si simple, n'avons-nous pas affaire à une condensation complexe comme dans les exemples que je viens de rappeler ? L'examen des produits accessoires semble donner raison à cette manière de voir.

(1) Recherches sur la synthèse graduelle de la chaîne benzénique (*Bull. acad. Belgique*, années 1899 à 1901).

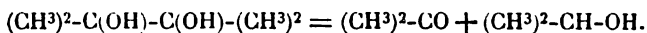
(2) Recherches sur la notion de l'individualité chimique (Bruxelles, 1905, p. 27-23).

La distillation fractionnée d'une grande quantité d'huiles de pinacone, obtenues comme résidus de la rectification de pinacoline préparée avec l'acide sulfurique concentré, puis distillée à la vapeur d'eau, nous a donné :

-120°.....	210 ^{gr}
120-125°.....	5
125-133°.....	4,660
Rés.	13,600

Le résidu est presque exclusivement constitué par le carbure (Eb. 210°) signalé par Friedol. La fraction 125-133° est de l'oxyde de mésityle, et si l'on ajoute à cela que les têtes de la pinacoline contiennent de l'acétone, on appréciera que cette grande quantité de produits de scission mérite de prendre place dans l'interprétation du phénomène.

La scission générale des pinacones



pourrait, il est vrai, être invoquée ; mais il faudrait mettre en évidence la formation d'alcool isopropylique, ce qui n'a pu être fait encore.

Pour ma part, j'estime que la formation d'acétone doit être attribuée à une autre réaction. Que l'on prépare la pinacoline avec l'acide sulfurique dilué ou avec l'acide concentré, les rendements sont les mêmes ; si une scission du genre de la précédente se produisait ainsi à côté de la réaction principale et sans aucune relation avec elle, il serait étrange qu'elle ne prenne pas, dans l'un ou l'autre cas, une importance plus grande. Il me paraît plus rationnel d'admettre qu'il y a réellement un lien entre la production de l'acétone et celle de la pinacoline, et il est possible qu'elles proviennent toutes deux de la scission d'un produit plus complexe.

J'ajouterai que, dans cette hypothèse, et en considérant la formation de la pinacoline isolément et en elle-même, sans s'aider des analogies prises dans d'autres groupes, la *preuve* de la transposition moléculaire n'existerait pas nécessairement. D'après les faits que j'ai mis en lumière, le triphénylbenzène (1.3.5) n'est pas nécessairement le résultat d'une transposition moléculaire à partir du produit de polymérisation (dypnopinacone) de la dypnone

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5.$$

Les méthodes analytiques que je me suis attaché à suivre exclusivement dans mes travaux depuis un certain nombre d'années, si

elles ont l'avantage d'être purement expérimentales, ont le défaut de se trouver parfois incomplètes et l'inconvénient d'exiger beaucoup de temps et de produits. La lenteur même de ces méthodes m'a engagé à essayer de les devancer, cette fois, et j'ai été encouragé à le faire par la publication de différents travaux où j'ai eu la satisfaction de voir formulées des idées analogues à celles que je m'étais faites moi-même depuis que j'étudie les transpositions moléculaires de la pinacone et de la pinacoline.

Comme je l'ai démontré antérieurement, le fait de former un cycle de réactions expérimental et même quantitatif n'implique pas la constance du type dans toutes les réactions qui forment ce cycle. Les types différents ne sont pas nécessairement contradictoires ; dans le cas d'un cycle, on pourrait expliquer la prédominance de l'un sur l'autre par l'existence, à chaque degré, de deux phénomènes opposés entre lesquels la réaction aurait le choix.

Si ces idées sont exactes, les deux « transpositions » inverses que l'on constate dans la série de la pinacoline seraient motivées par deux faits d'ordre purement expérimental : le premier, l'aptitude du pseudobutyl-éthylène à fixer les acides halogénés ; le second, l'aptitude de l'oxyde de tétraméthyl-éthylène à fixer les éléments de l'eau.

Gand, le 7 août 1907.

N° 153. — Sur l'éther méthylique de l'acide amino-p.-diméthylaminobenzoïque (suite et rectification) ; par M. Frédéric REVERDIN.

Dans le premier mémoire que Delétra et moi (1), avons publié sur le même sujet, nous avons décrit le produit de réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, de l'éther méthylique, de l'acide nitrodiméthylaminobenzoïque, comme étant le dérivé aminé correspondant ; nous avons aussi décrit quelques dérivés de celui-ci.

Je me suis aperçu, depuis, que dans la réduction, telle qu'elle avait été pratiquée, le groupe méthyle avait été éliminé et que les dérivés indiqués comme étant des éthers méthyliques n'étaient, en réalité, que les dérivés de l'acide lui-même.

J'ai donc repris l'étude de cette question pour rectifier les indications dont les erreurs ont été causées par une fausse interprétation des résultats des analyses, et j'ai préparé en outre quelques nouveaux dérivés.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 310, 1906.

La première observation, qui m'a mis sur la voie des diverses erreurs que j'ai à rectifier, a été le fait que le point de fusion du chlorhydrate de notre soi-disant éther méthylque de l'acide aminop.-diméthylaminobenzoïque était le même que celui du chlorhydrate de l'acide lui-même ; le point de fusion du mélange démontrait l'identité des deux produits.

L'acide aminodiméthylaminobenzoïque a été préparé indépendamment par Steiner (communication particulière) et par O. Baudisch (1).

Le chlorhydrate de ce composé fond à 237° (B) et l'acide lui-même se dépose en feuillets brillants et incolores, F. 152° (B) lorsqu'on additionne d'acétate de soude la solution aqueuse dudit sel.

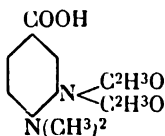
J'ai voulu, pour caractériser encore cet acide, préparer son dérivé acétylé et j'ai constaté que, suivant le procédé employé, on obtenait un ou deux dérivés.

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate de l'acide en question avec de l'anhydride acétique en excès et de l'acétate de soude, pendant 3/4 d'heure au bain-marie et pendant le même temps à feu nu, il se forme deux dérivés acétylés.

Le produit principal, qui est le moins soluble et se précipite par addition d'eau, est constitué par une substance fusible à 194° après avoir été purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Le produit le plus soluble que l'on retire des eaux-mères par évaporation fond après avoir été purifié à 246-247° ; ce second dérivé se forme exclusivement lorsqu'on pratique l'acétylation en solution aqueuse d'après la méthode de Hinsberg (2).

Le produit de F. 194° cristallise dans l'alcool en lamelles blanches et épaisses ; c'est un dérivé diacétylé correspondant à la formule :



Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1590 ; N, 14^{cc}, 8 (10°, 729 mm. — Calculé pour C¹³H¹⁶O⁴N² ; N 0/0, 10.60. — Trouvé : N, 0/0 10.63.

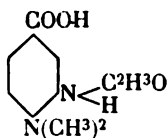
Ce composé est soluble à froid dans la solution de carbonate de

(1) *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 4293 et *Dissertation Inaugurale*, Université de Zurich, p. 76, 1905.

(2) *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2962.

soude ainsi que dans la lessive de soude étendue ; il est soluble à chaud dans l'alcool et difficilement soluble dans l'eau bouillante.

La substance fusible à 246-247° cristallise également dans l'alcool en jolies paillettes blanches et brillantes ; c'est un *dérivé monoacétylé* correspondant à la formule :



Analyse. — Subst., 0^{gr}, 1348 ; N, 15^{cc}, 3 (11°, 729 mm). — Calculé pour C¹¹H¹⁴O³N² : N 0/0, 12.61. — Trouvé : N 0/0, 12.91.

Cette substance est également soluble à froid dans la solution de carbonate de soude et dans la lessive de soude étendue. Elle est soluble à chaud dans l'alcool et difficilement soluble dans l'eau bouillante.

Le produit acétylé que Delétra et moi avons décrit précédemment (1) avec le F. 232° était sans doute impur et doit être supprimé.

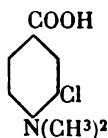
L'acide amino-p.-diméthylaminobenzoïque chauffé en solution alcoolique, en présence d'acétate de soude avec le chlorodinitrobenzène (Cl.NO².NO² 1.2.4) fournit un produit difficilement soluble dans la plupart des dissolvants organiques et qui, après avoir été cristallisé dans l'acide acétique cristallisable, est en petits prismes jaune-brun, fusibles vers 265°. Ce dérivé doit être un *éther dinitrophénylique*, car il n'est pas soluble à froid dans la solution de carbonate de soude et dans la lessive de soude étendue, il est soluble dans les acides et est diazotable.

Enfin le *picrate de l'acide amino-diméthylaminobenzoïque* est en cristaux prismatiques jaune verdâtre, il est peu soluble dans l'alcool et fond, après une seule cristallisation dans l'alcool à 199-200° en se décomposant.

Nous avons encore décrit dans le mémoire cité, comme étant un éther méthylique de l'acide oxydiméthyl-p.-aminobenzoïque, un produit que nous avons obtenu en décomposant le dérivé diazoïque du soi-disant chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide amino-diméthylaminobenzoïque, au moyen du sulfate de cuivre, par la méthode de la Société chimique des Usines du Rhône (P.-A. S. 19075 du 29.1.1904).

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1906, t. 35, p. 311.

Les dosages de l'azote dans ce dérivé et du baryum dans son sel de baryum s'accordaient assez bien avec la formule indiquée ; mais, après avoir constaté que ce que nous avons cru être l'éther méthylique n'était en réalité que l'acide correspondant, il me vint des doutes au sujet de ce produit ; une analyse complète s'imposait et ses résultats me montrèrent que le composé en question était l'acide *3-chloro-4 diméthylamino-1-benzoïque*, correspondant à la formule :



Analyse. — Subst., 0^{gr},0964 ; CO², 0^{gr},1900 ; H²O, 0^{gr}.045 ; subst., 0^{gr},1324 ; CO², 0^{gr},2618 ; H²O, 0^{gr},0616 ; subst., 0^{gr},202 ; N, 12^{cc},4 (13° ; 736 mm.) (anc. analyse) ; subst. 0^{gr},0972 ; N, 6^{cc},4 (22° ; 722 mm.) ; subst., 0^{gr},1124 ; Ag Cl, 0^{gr},0782. — Calculé pour C⁹H¹⁰O²NCl ; C 0/0, 54.27 ; H, 5.02 ; N, 7.03 ; Cl, 17.58. — Trouvé : C 0/0, 53.75 ; 53.92 ; H, 5.23 ; 5.17 ; N, 7.02 ; 7.07 ; Cl, 17.02.

L'acide *3-chloro-4-diméthylamino-1-benzoïque* cristallise dans l'acide acétique, le benzène et l'alcool en paillettes ou en cristaux prismatiques allongés F. 178-179°. Il est soluble dans les alcalis, facilement soluble dans les dissolvants organiques à l'exception de la ligroïne dans laquelle il est difficilement soluble.

Nous rappelons que son *sel de baryum* a donné à l'analyse antérieurement indiquée le résultat suivant :

Subst., 0^{gr},6212 ; 0^{gr},2702 Ba SO⁴. — Calculé pour C¹⁸H¹⁸O⁴N²Cl² Ba : Ba 0/0 25.76. — Trouvé : Ba 0/0 25.60.

La formation de l'acide chloré dont nous venons de parler est due au fait que la diazotation avait été faite avec le chlorhydrate et en présence d'acide chlorhydrique, quoique cependant en solution très étendue.

J'ai, en outre, préparé le dérivé iodé correspondant, soit l'acide *3-iodo-4-diméthylamino-1-benzoïque* en décomposant le dérivé diazoïque de l'acide aminodiméthylaminobenzoïque par la méthode habituelle au moyen de l'iodure de potassium. Le produit de la réaction, après avoir été précipité par une solution d'acétate de soude et traité à l'acide sulfureux, a été purifié en le faisant cristalliser soit dans l'alcool, soit dans le benzène après l'avoir fait bouillir avec du noir animal ; il se présente à l'état pur sous la forme d'aiguilles blanches F. 190-191° en se décomposant :

Analyse. — Subst. 0^{gr},1040 ; CO², 0^{gr},1424 ; H²O, 0^{gr},0358 ; subst., 0^{gr},0812 ; CO², 0^{gr},1110 ; H²O, 0^{gr},0284 ; subst., 0^{gr},2154 ; AgI, 0^{gr},1734. — Calculé pour C⁹H¹⁰O³NIJ ; C 0/0, 37.13 ; H, 3.43 ; J, 43.64. — Trouvé : C 0/0, 37.34 ; 37.28 ; H, 3.82 ; 3.88 ; J, 43.30.

L'acide 3-iodo-4-diméthylamino-1-benzoïque est soluble dans la solution de carbonate de soude et dans la lessive de soude étendue ; il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble à froid dans l'alcool et dans l'acide acétique, soluble à chaud dans le benzène, insoluble dans la ligroïne. Il cristallise bien dans un mélange de 1 partie d'alcool et de 2 parties d'eau ; il donne un *sel de sodium* très soluble dans l'eau et un *éther méthylique* huileux que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser.

La constatation des erreurs dont j'ai parlé ci-dessus m'a conduit, dans le but de compléter cette revision, à préparer le véritable *éther méthylique de l'acide aminodiméthylaminobenzoïque*.

Je l'ai obtenu facilement par deux procédés, c'est-à-dire par éthérification de l'acide en question et par réduction au moyen de l'hydrosulfite de soude de l'éther méthylique de l'acide 3-nitro-4-diméthylamino-1-benzoïque décrit précédemment.

L'éthérification a été opérée par la méthode habituelle en chauffant au bain-marie l'acide en solution dans l'alcool méthylique en présence de la quantité théorique d'acide sulfurique. Après avoir chassé l'alcool, le produit de la réaction a été rendu alcalin et extrait à l'éther. L'éther a abandonné par l'évaporation la base qui, après avoir été cristallisée dans l'eau, puis dans la ligroïne, est en gros cristaux prismatiques F. 56°. Ce produit est facilement soluble à froid dans la plupart des dissolvants organiques sauf dans la ligroïne dans laquelle il se dissout cependant à chaud. Il est également soluble dans l'alcool et dans l'acétone étendus à chaud ainsi que dans l'eau bouillante et les acides minéraux à froid.

On obtient ce même produit en réduisant, au moyen de la quantité théorique d'hydrosulfite de soude, l'éther méthylique de l'acide 3-nitro-4-diméthylamino-1-benzoïque en solution dans l'alcool étendu à 50 0/0 et en faisant bouillir quelques minutes, jusqu'à décoloration. On filtre le produit de la réaction, puis on le rend alcalin après avoir chassé l'alcool, et on l'extrait à l'éther.

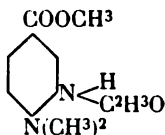
Il faut noter que cet éther est très facilement déméthylé par ébullition avec l'acide chlorhydrique, même étendu et qu'il faut, par conséquent éviter dans le traitement du produit de la réduction l'emploi de cet acide à chaud.

En chauffant l'éther ci-dessus avec l'anhydride acétique pendant une heure au bain-marie et pendant quelques minutes à l'ébullition,

j'ai obtenu le *dérivé acétylé* qui se présente sous la forme de jolies paillettes blanches et brillantes F. 103-104°, après avoir été cristallisé dans l'eau.

Subst., 0^{gr},0942 ; N, 10^{cc},8 (23° ; 719 mm.) — Calculé pour C¹²H¹⁶O³N² ; N 0/0, 11.86. — Trouvé : N 0/0, 12.14.

Le composé en question est donc un *dérivé mono-acétylé* qui correspond à la formule :



Il est insoluble à froid dans la lessive de soude étendue et dans la solution de carbonate de soude ; il est facilement soluble à froid dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, soluble à chaud dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique étendu, presque insoluble même à chaud dans la ligroïne.

Le *picrate* se dépose en cristaux lorsqu'on mélange la solution alcoolique de l'éther avec une solution également alcoolique d'acide picrique ; il est en beaux cristaux prismatiques jaunes qui sont très peu solubles même à chaud dans l'alcool, un peu plus solubles dans l'acétone et qui fondent vers 187° après une seule cristallisation dans l'alcool.

Je n'ai pas obtenu de produit de condensation en chauffant au bain-marie la solution alcoolique de l'éther méthylique de l'acide 3-amino-4-diméthylamino-benzoïque avec le chlorodinitrobenzène en présence d'acétate de soude. Cet insuccès, dans les conditions de l'expérience, est dû sans doute à la proximité des groupes « amino » et « diméthylamino ».

En résumé, il résulte de cette communication qu'il faut *retrancher de la littérature chimique* les composés suivants décrits à tort par Delétra et moi dans le mémoire cité :

Chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide amino-diméthylaminobenzoïque F. 228° et *dérivé acétylé* F. 232° de la base correspondante ; *produit de condensation* de l'éther ci-dessus avec le chlorodinitrobenzène F. 253-254° ; *éther méthylique de l'acide oxydiméthyl-p-aminobenzoïque* F. 176°5 et *sel de baryum*. Il faudra, d'autre part, *faire les additions* suivantes :

Dérivé mono-acétylé de l'acide 3-amino 4-diméthylamino-1-benzoïque F. 246-247° ; *dérivé diacétylé* du même F. 194° ; *picrate* F. vers 199-200° avec décomposition ; *éther dinitrobenzénique* F. vers 265°.

Acide 3-chloro-4-diméthylamino-1-benzoïque F. 178-179° et sel de *baryum* ; *acide iodé* correspondant F. 190-191°.

Ether méthylique de l'acide 3-amino-4-diméthylamino-1-benzoïque F. 56° ; *dérivé mono-acétylé* F. 103-104° et *picrate* du dit éther F. vers 187°.

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève, Juillet 1907.)

**N° 154. — Sur quelques nouveaux alcaloïdes végétaux ;
par Amé PICTET et G. COURT.**

Selon une hypothèse émise, il y a quelque temps, par l'un de nous (1), la formation des alcaloïdes dans les plantes serait due à deux phénomènes successifs :

1° La décomposition des matériaux azotés complexes (albumines, nucléines, chlorophylle, etc.) qui forment la partie essentielle des tissus, décomposition qui donnerait naissance à des produits basiques de constitution relativement simple ;

2° La complication de la molécule de ces produits par le fait de leur combinaison ou de leur condensation avec d'autres substances coexistant dans le végétal.

Il y aurait ainsi, dans les phénomènes de désassimilation de la plante, une analogie avec ceux qui ont lieu dans l'organisme animal, où nous voyons certains produits de déchet (phénols, scatol, acides aromatiques, acide cholalique) entrer en combinaison avec d'autres corps, tels que le glyocolle, les acides sulfurique ou glycuronique, etc., et être éliminés ensuite par le rein ou le foie à l'état de composés plus compliqués, mais évidemment moins toxiques ou plus facilement diffusibles.

Dans notre idée, les alcaloïdes à poids moléculaire élevé et à structure parfois très compliquée, que l'on a retirés jusqu'ici d'un grand nombre de plantes, ne doivent, pas plus que l'indican urinaire, l'acide hippurique ou les acides biliaires, être considérés comme les produits directs de la désassimilation, mais bien comme ces produits modifiés après coup par des réactions secondaires.

Si tel est bien le cas, nous avons pensé qu'il serait possible de saisir dans certains végétaux la première phase de la réaction et de parvenir à en extraire des bases simples et facilement volatiles, que l'on pourrait considérer comme représentant les produits pri-

(1) A. PICTET. Conférence faite à la Société chimique de France le 2 juin 1906.

mordiaux de la désagrégation, avant leur complication ultérieure. Nous avons entrepris cette recherche; nous nous sommes adressés pour cela, soit à des plantes déjà connues pour être alcaloïdiques, soit à des espèces chez lesquelles on n'a encore observé l'existence d'aucun alcaloïde. Nous avons examiné successivement :

- 1° Les feuilles du tabac ;
- 2° Les fruits du poivre noir ;
- 3° Les graines et les feuilles de la carotte cultivée ;
- 4° Le persil ;
- 5° Les feuilles de coca.

Nos expériences n'ayant été faites jusqu'ici que sur une petite échelle, plusieurs de leurs résultats sont restés fort incomplets; mais ils ont tous été positifs, en ce sens que tous les végétaux que nous avons examinés nous ont fourni des bases facilement volatiles et de structure relativement simple; quelques-unes de ces bases ont pu être analysées et complètement caractérisées; pour d'autres, nous n'avons pu recueillir que quelques données moins précises sur leur nature chimique. Il va de soi que ces recherches devraient être reprises avec des quantités beaucoup plus considérables de substance et avec des moyens plus puissants que ceux dont on dispose dans un laboratoire universitaire. Nous croyons cependant que le résultat général de notre étude peut présenter quelque intérêt au point de vue de la chimie végétale, et qu'il apporte un premier appui expérimental à l'hypothèse énoncée plus haut.

Dans l'extraction des bases volatiles, nous avons procédé comme suit : La matière première, préalablement séchée à 100° et réduite en poudre, a été d'abord laissée en contact, pendant un certain temps, avec une solution modérément concentrée de carbonate de soude. Nous avons choisi ce sel de préférence à un alcali caustique, afin de ne mettre en liberté que les bases se trouvant dans le végétal à l'état de sels, et de ne pas courir le risque de décomposer ou de saponifier des substances plus complexes. Puis nous avons soumis le mélange à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Nous avons obtenu ainsi des liqueurs alcalines renfermant, à côté d'une forte proportion d'ammoniaque, une certaine quantité de bases organiques. Ces dernières ont été isolées en neutralisant les solutions par l'acide chlorhydrique, en les évaporant à siccité et en séparant, dans le résidu, les chlorhydrates organiques du chlorure d'ammonium au moyen de l'alcool absolu.

Une seule exception a été faite à ce mode opératoire, c'est en ce qui concerne les alcaloïdes du tabac. Nous avons pris comme

point de départ, non pas les feuilles elles-mêmes, mais la nicotine brute, obtenue par distillation des jus de tabac (Kentucky) avec la soude caustique, et nous en avons séparé les bases les plus volatiles par distillation fractionnée. Nous nous sommes assurés cependant, par une expérience spéciale, que ces bases ne pouvaient provenir d'une décomposition de la nicotine sous l'influence de l'alcali et qu'elles devaient, par conséquent, être regardées comme préexistant dans la feuille.

Les résultats auxquels nous sommes arrivés sont les suivants :

I. — ALCALOÏDES DU TABAC.

1230 gr. de nicotine brute, soigneusement séchée sur la potasse caustique, ont été soumis à la distillation fractionnée. Il se dégage tout d'abord une certaine quantité de bases gazeuses (ammoniaque accompagnée probablement de méthylamine), puis, à partir de 80°, passe un liquide incolore, très volatil. Le thermomètre monte lentement à 120°, puis la distillation s'arrête, pour reprendre plus tard. Il y a alors saut brusque du thermomètre à 240°, température à laquelle commence à passer la nicotine.

Le liquide distillant à 80-120° (dont le poids ne s'élevait qu'à 4 gr.) a été séché de nouveau, pendant plusieurs jours, sur la potasse, puis rectifié. Nous avons pu ainsi séparer deux fractions très nettes :

1^{re} fraction, de 80 à 90° (environ 2 gr.) ;

2^e fraction, de 105 à 110° (environ 1 gr.).

Nous n'avons examiné que la première fraction. Elle constitue un liquide incolore, très mobile, possédant une odeur intense rappelant à la fois celle de la pipéridine et celle des amines de la série grasse. Elle est miscible en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Sa solution aqueuse a une réaction fortement alcaline au tournesol et est optiquement inactive (pas de déviation appréciable au polarimètre avec une solution de 0^{gr},5 de substance dans 8 cc. d'eau, pour une longueur de 1 dm.).

Analyse.

Substance.....		0,1476	
CO ²		0,3794	
H ² O		0,1474	
Calculé pour			
	Trouvé.	C ⁴ H ⁹ N.	C ⁴ H ⁹ N.
C 0/0.....	70.10	67.60	72.29
H 0/0.	11.09	12.68	10.84

Cette analyse conduit, on le voit, à des chiffres qui sont intermédiaires entre ceux qu'exigent les formules $\text{HC}^4\text{H}^9\text{N}$ et $\text{C}^5\text{H}^9\text{N}$. Nous avons donc supposé que la fraction considérée était un mélange de ces deux bases, et nous nous sommes mis en devoir de les séparer à l'aide de leurs sels.

Neutralisée par l'acide chlorhydrique, la solution aqueuse du mélange basique donne les réactions suivantes :

Avec l'iodeure de bismuth, un précipité rouge ;

Avec l'iodeure de cadmium, un précipité huileux brun ;

Avec le chlorure d'or, un précipité jaune qui, examiné au microscope, paraît formé de deux sortes de cristaux ;

Avec le chlorure de platine, pas de précipité ;

Avec l'acide picrique, pas de précipité ;

Avec l'acide picrolonique, un précipité jaune.

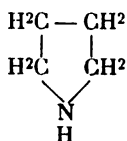
Concentrée au bain-marie, la solution chlorhydrique prend une teinte rosée et laisse un résidu cristallin et déliquescent. En dissolvant celui-ci dans l'alcool et en ajoutant lentement de l'éther, on obtient un chlorhydrate en paillettes blanches, dont le point de fusion est situé vers 180° ; le liquide filtré abandonne par évaporation un autre chlorhydrate, gommeux et incristallisable.

Le seul sel qui, d'après ces essais préliminaires, parût se prêter à la séparation des bases, étant le chloraurate, nous avons précipité le reste de la solution chlorhydrique par le chlorure d'or et avons soumis le précipité à une série de cristallisations fractionnées dans l'eau tiède légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. Nous sommes parvenus ainsi à isoler deux chloraurates de solubilités différentes, que nous avons pu identifier par leur analyse et par l'examen de leurs propriétés à deux sels déjà décrits : le sel le plus soluble au *chloraurate de pyrrolidine*, obtenu par Ladenburg (1) et par Gabriel (2), le sel le moins soluble au *chloraurate de N-méthylpyrrolidine*, préparé par Ciamician et Piccinini (3). En décomposant ensuite chacun de ces sels par l'hydrogène sulfuré, nous avons régénéré les chlorhydrates et préparé à leur aide quelques autres sels, dont les propriétés sont venues compléter l'identification des bases.

(1) *D. ch. G.*, t. 19, p. 782, et t. 20, p. 442, 2215.

(2) *Ibid.*, t. 24, p. 3234.

(3) *Ibid.*, t. 30, p. 1790.

Pyrrolidine

Le *sel d'or* est assez soluble dans l'eau ; il se dépose par concentration de sa solution en paillettes jaune clair. Celles-ci, séchées à 100°, prennent une coloration rouge, qui disparaît par le refroidissement. Elles fondent à 206° en se décomposant et en dégageant des vapeurs qui colorent en rouge le bois de sapin humecté d'acide chlorhydrique. Elles ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Analyses.

I. Substance.....		0,1809 ^{gr}
Au		0,0860
II. Substance		0,2386
CO ²		0,1056
H ² O		0,0510
	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁸ N.HCl.AuCl ³ .
C 0/0	12.07	11.68
H 0/0	2.38	2.43
Au 0/0	47.54	47.98

Le *chlorhydrate* forme des cristaux déliquescents ; traité par le nitrite de soude, il fournit une nitrosamine huileuse qui, extraite de la solution par l'éther, donne la réaction de Liebermann.

Le *sel de platine* est très soluble dans l'eau, mais fort peu dans l'alcool. Il cristallise dans ce dernier dissolvant en prismes transparents de couleur jaune orangé, anhydres, et fusibles à 199° en se décomposant.

Analyses.

I. Substance		0,1134 ^{gr}
CO ²		0,0742
H ² O		0,0426
II. Substance.....		0,1354
Pt.....		0,0481
	Trouvé.	Calculé pour (C ⁴ H ⁸ N.HCl) ² PtCl ⁴ .
C 0/0	17.85	17.41
H 0/0	4.17	3.63
Pt 0/0	35.52	35.32

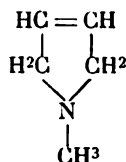
Les propriétés que Ciamician, Ladenburg et Gabriel indiquent pour les sels de la pyrrolidine de synthèse, sont les suivantes :

Sel d'or. — Cristaux jaune pâle, facilement solubles dans l'eau, devenant rouges par l'action de la chaleur et fondant à 206° en se décomposant.

Sel de platine. — Prismes orangés, très solubles dans l'eau, noircissant vers 190° et fondant vers 200° en se décomposant.

On voit que ces propriétés concordent assez exactement avec celles que nous avons observées nous-mêmes pour qu'il ne puisse y avoir aucun doute sur la nature du nouvel alcaloïde du tabac.

N-méthylpyrroline



Le *sel d'or* est moins soluble dans l'eau que celui de la pyrrolidine et se dépose avant lui dans la cristallisation fractionnée, sous la forme d'aiguilles aplaties, d'un jaune plus vif, fusibles sans décomposition à 191-192°. Chauffé plus haut, il se décompose en dégageant des produits gazeux qui colorent le bois de sapin en rouge.

Analyses.

I. Substance.....	0,1516 ^{gr}
CO ²	0,0795
H ² O	0,0311
II. Substance.....	0,0796
Au	0,0372

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁹ N.HCl.AuCl ³ .
C 0/0.....	14.30	14.18
H 0/0.....	2.28	2.36
Au 0/0.....	46.73	46.62

Le *chlorhydrate* est en cristaux déliquescents; en le traitant par le nitrite de soude, nous n'avons obtenu, après extraction de la solution par l'éther, aucun résidu donnant la réaction de Liebermann.

Le sel de platine forme des aiguilles orangées, très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool.

Analyses.

Substance.....		gr
Pt.....		0,1068
		0,0358
	Trouvé.	Calculé pour
		(C ⁵ H ⁹ N.HCl) ² PtCl ⁴ .
Pt 0/0.....	33.52	33.85

Le picrolonate cristallise dans l'eau chaude en beaux prismes jaunes, groupés en étoiles et fondant à 222° en se décomposant.

L'analyse et les propriétés des sels d'or et de platine auraient suffi, d'après les indications de Ciamician (1), pour identifier notre base à la N-méthylpyrroline. Pour plus de sûreté, nous avons préparé, par réduction du N-méthylpyrrol au moyen de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique, suivant le procédé de Ciamician et Magnaghi (2), une petite quantité de méthylpyrroline, et nous l'avons transformée en son picrolonate. Celui-ci nous a paru absolument identique au sel décrit plus haut et a présenté le même point de fusion (221°).

En résumé, les jus de tabac que nous avons examinés renferment, à côté de la nicotine et des autres alcaloïdes de constitution analogue (3), une petite quantité (environ 0,3 0/0 du poids total des alcaloïdes) de bases plus simples et plus volatiles, parmi lesquelles nous avons pu isoler :

La pyrrolidine C⁴H⁹N,

Et la N-méthylpyrroline C⁵H⁹N.

C'est à la présence de ces bases que la nicotine brute doit son odeur ammoniacale et désagréable. Débarrassée de celles-ci par rectification, la nicotine ne possède presque plus d'odeur.

Afin de nous assurer que ces bases volatiles préexistent réellement dans le tabac, et qu'elles ne prennent pas naissance pendant l'extraction des alcaloïdes par décomposition de la nicotine sous l'influence des alcalis caustiques, nous avons fait l'expérience de contrôle suivante :

100 gr. de nicotine pure ont été chauffés à l'ébullition, pendant

(1) D. ch. G., t. 16, p. 1541; t. 18, p. 725; t. 30, p. 1790.

(2) Ibid., t. 18, p. 725.

(3) A. PICTET et A. ROTSCHY. C. R., t. 132, p. 971.

7 heures, avec le même poids d'une solution de soude caustique à 20 0/0. Les produits basiques ont été ensuite séparés, séchés sur la potasse et soumis à la rectification. Aucune goutte de liquide n'a passé avant 240°, et la base distillant à cette température possédait exactement le pouvoir rotatoire de la nicotine. Celle-ci n'avait donc subi aucune altération du fait de son ébullition prolongée avec la soude concentrée. A plus forte raison n'en doit-elle point éprouver pendant l'opération, beaucoup plus courte, de la distillation des jus avec la soude diluée.

II. — ALCALOÏDE DU POIVRE.

On regarde généralement la pipérine $C^{17}H^{19}NO^3$ comme étant le seul alcaloïde des fruits du poivre noir (*Piper nigrum* L.). En 1889, Johnstone (1) annonça cependant qu'il en avait retiré une autre base organique, qui s'y trouve en proportion beaucoup plus faible et assez variable suivant les échantillons (0.56 0/0 en moyenne), et qui se distingue de la pipérine par sa volatilité avec les vapeurs d'eau. Johnstone en prépara le chloroplatinate et conclut de l'analyse de ce sel que la base ne pouvait être que la *pipéridine*.

Cette assertion fut contredite plus tard par Kayser (2), qui prétendit n'avoir rencontré dans le poivre, comme base volatile, que de l'ammoniaque.

Nous avons repris cette recherche et sommes arrivés à un résultat qui confirme, dans une certaine mesure, l'observation de Johnstone. Dans l'échantillon de poivre que nous avons examiné, nous avons pu constater la présence d'une très faible quantité (à peine 0.01 0/0) d'une base organique volatile ; mais nous avons trouvé que cette base, tout en se rapprochant beaucoup de la pipéridine par sa composition, ne lui est point identique.

3 kilogr. de poivre noir de Singapore, traités comme il a été dit plus haut (distillation avec les vapeurs d'eau en présence de carbonate de soude), nous ont fourni environ 0^{rs},3 d'un chlorhydrate organique. Celui-ci est extrêmement hygroscopique ; dissous dans l'alcool, il se dépose lentement, par addition d'éther, en longues aiguilles incolores. Sa solution aqueuse se colore en rouge lorsqu'on la concentre au bain-marie. Additionnée de soude caustique, elle dégage une odeur âcre et pénétrante, qui est loin de res-

(1) *Chem. News*, t. 58, p. 235.

(2) *Zeit. f. öff. Chem.*, t. 10, p. 137.

sembler à celle de la pipéridine et qui provoque, au bout d'un instant, des maux de tête. Chauffé avec la poudre de zinc, le chlorhydrate émet des vapeurs qui communiquent une coloration rouge très intense au bois de sapin.

Ici, comme dans le cas précédent, c'est le *sel d'or* que nous avons choisi pour établir la composition de la base. Il se dépose en flocons cristallins lorsqu'on ajoute du chlorure d'or à la solution concentrée du chlorhydrate. En le faisant recristalliser dans l'eau tiède légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, on obtient de belles paillettes, ou aiguilles aplaties, de couleur jaune vif, assez solubles dans l'eau et fusibles à 178° en se décomposant. Une nouvelle cristallisation fait monter le point de fusion à 182°, température qui reste constante après une troisième cristallisation. (Le point de fusion du chloraurate de pipéridine est situé à 204-206°.)

Le poids du sel d'or ainsi purifié ne s'élevait qu'à 0^{gr},4 ; une première partie de la substance a été consacrée à son analyse. Malheureusement, par suite d'un accident survenu pendant la combustion, le dosage de carbone s'est trouvé faussé, de sorte que nous ne pouvons donner ici que les chiffres relatifs à l'hydrogène et à l'or :

Analyses (pas de perte poids à 110°).

I. Substance.....	0 ^{gr} ,1636
Au	0,0762
II. Substance.....	0,1500
H ² O.....	0,0340

	Trouvé.	Calculé pour	
		C ⁸ H ⁹ N.HCl.AuCl ³ .	C ⁸ H ¹¹ N.HCl.AuCl ³ .
C 0/0.....	"	14.18	14.12
H 0/0.....	2.52	2.36	2.82
Au 0/0.....	46.58	46.62	46.40

Comme, dans le cas particulier, le dosage du carbone n'avait qu'une importance très secondaire pour la détermination de la formule, nous n'avons pas voulu employer le reste de notre substance à une seconde combustion, et nous avons préféré l'utiliser pour la préparation de quelques autres sels. Nous avons donc régénéré le chlorhydrate au moyen de l'hydrogène sulfuré. En ajoutant ensuite une solution aqueuse d'acide picrolonique à celle du chlorhydrate, nous avons obtenu le *picrolonate* sous la forme d'un précipité cristallin de couleur jaune pâle. Ce sel fond à 215-216° ne se décomposant. Le point de fusion monte à 217°, après une

nouvelle cristallisation dans l'eau chaude. (Le picrolonate de pipéridine, préparé de la même manière, forme de longs filaments jaune clair, qui fondent à 248° en se décomposant.)

La solution du chlorhydrate n'est pas précipitée par le chlorure de platine; mais si l'on évapore le mélange et qu'on traite le résidu par l'alcool bouillant, celui-ci n'extraît que le chlorure de platine en excès et laisse un *chloroplatinate* insoluble qui, examiné au microscope, est formé de petits prismes transparents de couleur orangée. Ce sel fond à 203° et se décompose quelques degrés plus haut.

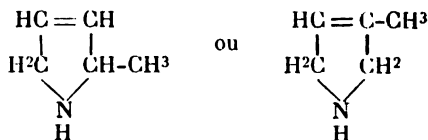
Analyse.

Substance (séchée à l'air)	0,0365	Calculé pour	
Pt	0,0124		
		Trouvé.	
		(C ⁵ H ⁹ N.HCl) ² PtCl ⁴ .	(C ⁵ H ¹¹ N.HCl) ² PtCl ⁴ .
Pt 0/0	33.97	33.85	33.62

Les produits volatils qui se dégagent dans la calcination du sel rougissent le bois de sapin.

Ainsi que l'indiquent Wallach et Lehmann (1), et ainsi que nous l'avons constaté nous-mêmes par un essai comparatif, le chloroplatinate de pipéridine se comporte d'une manière toute différente. Il se dissout assez facilement dans l'alcool bouillant et se dépose par refroidissement en belles aiguilles jaunes, qui contiennent une molécule d'alcool de cristallisation et qui fondent à 191° en se décomposant violemment. La formation de ce sel est caractéristique et peut servir à déceler des traces de pipéridine.

D'après ces quelques observations, la base volatile du poivre n'est pas la pipéridine. Les réactions de ses sels montrent qu'elle appartient à la série du pyrrol. L'analyse de son chloraurate et de son chloroplatinate paraît conduire à la formule C⁵H⁹N, qui en ferait une *méthylpyrroline*. Son chloraurate et son picrolonate possèdent des points de fusion (182° et 217°) qui sont très voisins de ceux de la N-méthylpyrroline (191° et 222°), mais l'aspect et les solubilités de ces sels sont différents. Peut-être la base du poivre constitue-t-elle l'une des deux C-méthylpyrrolines :



(1) *Liebig's Annalen*, t. 237, p. 240.

Mais, ni l'une ni l'autre de ces bases n'ayant encore été décrite, il ne nous a pas été possible jusqu'ici de trancher cette question. Nous avons, du reste, l'intention de préparer une plus grande quantité de l'alcaloïde volatil du poivre et d'en poursuivre l'étude.

Il nous restait à démontrer que cet alcaloïde préexiste dans le poivre, et qu'il n'est pas un produit de décomposition de la pipérine, lequel prendrait naissance au cours des opérations d'extraction. Gerhardt (1) a déjà observé, il est vrai, que la pipérine n'est pas décomposée par les alcalis aqueux, même à l'ébullition. Nous avons tenu cependant à faire l'essai suivant :

Nous avons fait bouillir pendant 9 heures au réfrigérant à reflux 15 gr. de pipérine pure avec une solution de 50 gr. de carbonate de soude dans un demi-litre d'eau, puis nous avons traité le mélange par la vapeur d'eau et reçu le produit de la distillation dans l'acide chlorhydrique. L'évaporation de ce dernier n'a laissé qu'un résidu solide presque imperceptible, en partie seulement soluble dans l'eau, et ne donnant aucune odeur avec la soude, ni aucun précipité avec le chlorure d'or.

III. — ALCALOÏDES DES FEUILLES DE CAROTTE.

43 kilogr. de feuilles de carotte, préalablement desséchées à 100°, pulvérisées et passées au tamis pour éloigner les fragments de tiges, ont été distillés en présence de carbonate de soude. Les liqueurs alcalines ainsi obtenues ont été neutralisées par l'acide chlorhydrique et évaporées à siccité ; le résidu de chlorhydrates a été repris par une petite quantité d'eau, puis la solution sursaturée par la potasse solide et extraite par l'éther. Après avoir chassé ce dernier par distillation, nous avons obtenu un très faible résidu (environ 1 gr.) d'une base huileuse.

Mais nous nous sommes aperçus que, dans cette dernière opération, l'éther entraînait avec lui des produits basiques volatils. Pour récupérer ceux-ci, nous avons agité l'éther à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique dilué. En évaporant ensuite la solution acide, nous avons obtenu un assez fort résidu, formé en majeure partie de chlorure d'ammonium, mais dont nous avons pu retirer, par extraction au moyen de l'alcool absolu, environ 2 gr. d'un chlorhydrate organique.

Les feuilles de carotte renferment donc, en quantités extrêmement faibles, mais sensiblement égales, deux bases organiques

(1) *Husemann-Hilger, die Pflanzenstoffe*, p. 489.

de volatilités différentes. Nous avons étudié séparément ces deux produits.

Base facilement volatile.

Le *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; sa solution aqueuse se colore en rose lorsqu'on la concentre au bain-marie. Additionnée d'alcali, elle dégage une odeur très analogue à celle de la pipéridine.

Le chlorure d'or y produit un précipité jaune, facilement soluble à chaud, et cristallisant par refroidissement en belles aiguilles. Ce *chloraurate* fond à 203° en se décomposant et en donnant naissance à des produits volatils qui colorent en rouge le bois de sapin humecté d'acide chlorhydrique.

Analyses.

I. Substance.....	0,1239 ^{gr}
Au	0,0591
II. Substance.....	0,1471
Au.....	0,0705

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	C ⁴ H ⁷ N.HCl.AuCl ³ .
Au 0/0	47.70	47.93	47.98

La solution du chlorhydrate n'est pas précipitée par le chlorure de platine ; mais si l'on évapore la solution et qu'on reprenne le résidu par l'alcool, le *chloroplatinate* se dépose sous la forme de petits prismes jaune orangé, qui fondent vers 192° en se décomposant.

Ces deux sels, chloraurate et chloroplatinate, sont absolument identiques d'apparence et de propriétés aux sels correspondants de celle des bases du tabac que nous avons caractérisée comme étant la pyrrolidine. Aussi, malgré les points de fusion un peu trop bas que nous avons observés chez ces sels et qui sont dus, sans aucun doute, à ce que leur faible quantité ne nous a pas permis de les purifier complètement, croyons-nous pouvoir affirmer que la base facilement volatile que nous avons retirée des feuilles de carotte est la *pyrrolidine*.

Base peu volatile.

Soumise à la distillation, elle passe entre 240 et 250°, à l'état d'un liquide incolore, possédant une odeur qui rappelle beaucoup celle de la nicotine. Elle est facilement soluble dans

l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et présente une réaction alcaline au tournesol.

Nous donnons à ce nouvel alcaloïde le nom de *daucine*. La seule analyse que nous en ayons pu faire nous a donné des résultats qui conduisent très exactement à la formule $C^{11}H^{18}N^2$:

Analyse.

Substance		gr
CO ²		0,1323
H ² O		0,3595
		0,1230
	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{18}N^2$.
C 0/0	74.11	74.16
H 0/0	10.33	10,11

En solution étherée, la daucine est faiblement dextrogyre.

$$c = 0,646; \quad l = 1; \quad \alpha = +0^{\circ},05; \quad [\alpha]_D = +7^{\circ},74.$$

Sa solution dans l'acide chlorhydrique est également dextrogyre. Concentrée au bain-marie, cette solution brunit légèrement, mais ne prend pas la coloration rosée caractéristique des bases pyrroliques. Elle laisse un résidu cristallisé en longues aiguilles groupées en étoiles. Chauffé avec la poudre de zinc, ce chlorhydrate dégage des produits volatils qui ne colorent pas le bois de sapin imprégné d'acide chlorhydrique.

La solution du chlorhydrate est précipitée en jaune pâle par le phosphomolybdate d'ammoniaque et par l'acide picrolonique, et en brun par l'iode de potassium ioduré, mais elle ne fournit aucun précipité avec les chlorures d'or, de mercure et de platine, ni avec l'acide picrique, le bichromate de potassium, le ferricyanure de potassium et l'oxalate de soude.

Le nitrite de soude y produit un précipité jaune, soluble dans l'éther et dans l'acide chlorhydrique, mais qui ne donne pas la réaction de Liebermann.

La daucine présente certaines ressemblances avec la nicotine. Elle s'en rapproche par son odeur, son point d'ébullition, sa nature de base tertiaire et, jusqu'à un certain point, par sa composition. Elle s'en éloigne, en revanche, par la solubilité de la plupart de ses sels et par le fait que sa molécule ne semble pas renfermer le noyau du pyrrol.

IV. — ALCALOÏDE DES GRAINES DE CAROTTE.

En distillant 500 gr. de graines de carotte avec le carbonate de soude, nous avons obtenu une très petite quantité d'un chlorhydrate

organique, bien cristallisé et moins hygroscopique que tous les précédents, et qui, chauffé avec la poudre de zinc, donne la réaction rouge du bois de sapin d'une manière particulièrement intense. La solution de ce chlorhydrate, additionnée de chlorure d'or, fournit un précipité cristallin qui fond à 172-175° en se décomposant.

Ce fait montre que l'alkaloïde des graines de carotte, tout en étant de nature pyrrolique comme la base volatile des feuilles (pyrrolidine), ne lui est cependant pas identique. C'est la seule indication que nous puissions donner à son sujet.

V. — ALCALOÏDE DU PERSIL.

De 3 kilogr. de feuilles de persil séchées à 100°, nous avons retiré une faible quantité d'un chlorhydrate mal cristallisé et de couleur brunâtre. Pour le purifier, nous l'avons redissous dans l'eau et additionné de quelques gouttes de chlorure mercurique. Celui-ci précipite la plus grande partie des impuretés sous la forme de flocons bruns. Après filtration et élimination de l'excès de mercure au moyen de l'hydrogène sulfuré, nous avons obtenu, par évaporation de la solution, un résidu presque incolore.

Ce chlorhydrate donne, lorsqu'on le chauffe avec la poudre de zinc, la réaction du bois de sapin. Additionné de soude caustique, il répand une odeur qui rappelle celle des amines de la série grasse. Sa solution aqueuse n'est précipitée ni par le chlorure d'or, ni par celui de platine; elle fournit avec l'acide picrolonique un précipité jaune, formé de fines aiguilles microscopiques et fusible à 210°.

VI. — ALCALOÏDE DES FEUILLES DE COCA.

1500 gr. de feuilles de coca nous ont fourni quelques centigrammes d'un chlorhydrate qui, purifié, comme le précédent, au moyen du chlorure de mercure, a donné les réactions suivantes :

Coloration rouge très intense du bois de sapin par distillation avec la poudre de zinc ;

Odeur vireuse par addition de soude, à froid ;

Précipité floconneux jaune avec l'acide picrolonique ;

Pas de précipité avec les chlorures d'or ou de platine ;

Pas de précipité, en solution aqueuse concentrée, avec l'acide picrique.

La base est, croyons-nous, différente de l'hygrine $C^8H^{15}NO$, que

Liebermann (1) a découverte dans certaines espèces de feuilles de coca. L'hygrine est, il est vrai, un peu volatile avec l'eau et donne la réaction du bois de sapin par décomposition pyrogénée de ses sels, mais elle fournit avec l'acide picrique un précipité formé de jolies aiguilles jaunes, fusibles à 148°.

CONCLUSIONS.

Les essais que nous venons de décrire montrent que les cinq végétaux que nous avons examinés (tabac, poivre, carotte, persil et coca) contiennent, dans leurs feuilles ou leurs fruits, à l'état de sels décomposables par le carbonate de soude, de faibles quantités de bases volatiles avec l'eau. A l'exception de la daucine, toutes ces bases sont de nature pyrrolique et fournissent la coloration rouge caractéristique du bois de sapin, lorsqu'on chauffe leurs sels avec ou sans addition de poudre de zinc.

Nous avons pu identifier quelques-uns de ces nouveaux alcaloïdes avec des bases déjà connues; nous avons montré que les deux alcaloïdes retirés du tabac sont la *pyrrolidine* et la *N-méthylpyrroline*, et que l'un de ceux qui se trouvent dans les feuilles de carotte constitue la *pyrrolidine*; nous avons, en outre, rendu probable que l'alcaloïde volatil du poivre a la formule C^5H^9N et qu'il représente une *C-méthylpyrroline*.

Deux conséquences intéressantes nous paraissent ressortir de nos observations. C'est d'abord le fait que toutes les bases que nous avons isolées renferment dans leur molécule le noyau du pyrrol plus ou moins hydrogéné. Cette analogie de constitution chimique nous semble révéler une communauté d'origine et indiquer que ces bases doivent être regardées comme les produits de décomposition d'une seule et même substance dans laquelle préexisterait le noyau pyrrolique. Or, les travaux de M. Emile Fischer, ainsi que ceux de Crenki et de M. Nencki ont montré que ce noyau fait partie intégrante de la molécule de deux catégories de substances abondamment répandues dans le règne végétal, les albumines et la chlorophylle. On pourrait donc voir dans l'une ou dans l'autre de ces substances la source d'où proviennent les bases en question.

Il est probable que, dans la chlorophylle, le noyau du pyrrol n'est pas hydrogéné et qu'il est condensé avec un noyau aromatique réduit de manière à former avec lui un groupement iso-indolique. Il paraît peu vraisemblable que ce groupement puisse subir

(1) *D. ch. G.*, t. 22, p. 679.

aisément une scission et une réduction qui donnerait naissance aux alcaloïdes simples que nous considérons. Dans les matières albuminoïdes, au contraire, le noyau pyrrolique est entièrement hydrogéné et uni au reste de la molécule par une seule liaison simple; sa séparation semble donc devoir être plus facile. Entre la proline, qui se forme d'une manière si nette et si constante dans l'hydrolyse de toutes les albumines, et la pyrrolidine que nous avons retirée des feuilles du tabac et de la carotte, la relation constitutionnelle est du reste trop étroite pour qu'on ne soit pas conduit à assigner aux deux composés une même origine.

Nous croyons donc que ce sont les albumines végétales qui, dans leur désagrégation, engendrent les bases pyrroliques que nous avons isolées, et qui sont destinées, selon nous, à donner naissance par diverses modifications ultérieures (méthylation, condensations, élargissement de leur noyau) aux alcaloïdes plus complexes (nicotine, pipérine, cocaïne, daucine) que l'on rencontre à côté d'elles dans la plante.

Il nous paraît, en second lieu, digne de remarque que 5 végétaux, appartenant à des familles différentes et choisis pour ainsi dire au hasard, se soient tous trouvés renfermer, bien qu'en proportion très faible, des alcaloïdes volatils. On serait tenté d'en conclure que la production de ces bases est un phénomène général, commun à toutes les plantes, et que si la plupart d'entre elles n'ont pas été regardées jusqu'ici comme produisant des alcaloïdes, c'est qu'elles possèdent les moyens voulus pour détruire leurs déchets azotés, tandis que les autres doivent se borner à les rendre aussi inoffensifs et aussi peu gênants que possible en les transformant en produits plus compliqués, mais moins toxiques ou moins facilement diffusibles, et en accumulant ceux-ci dans certaines cellules ou dans certains tissus spéciaux.

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève,
juillet 1907.)

N° 155. — Modification aux méthodes de détermination du carbone et de l'azote urinaires totaux ; par M. J. GAILHAT.

I. — Du dosage du carbone urinaire total.

Desgrez (1) a exposé, il y a cinq ans, un procédé de dosage du carbone urinaire qui donne des résultats très satisfaisants et par-

(1) *Bull. Sc. Pharm.*, p. 345; oct. 1901.

faitement acceptables même pour des recherches physiologiques ; c'est assez dire qu'en clinique on ne saurait demander plus de précision.

Sa méthode, application du procédé d'Ullgren, de dosage du carbone des fontes, consiste à transformer le carbone des urines en acide carbonique, au moyen d'un mélange d'acides sulfurique et chromique, et à peser cet acide carbonique, après l'avoir fait absorber, avec les précautions requises, par une série de tubes à potasse caustique, comme cela se pratique dans la méthode de Dumas, par combustion.

Il nous a paru beaucoup plus rapide et plus simple de doser volumétriquement cet acide carbonique en le faisant absorber par un excès d'une solution titrée de baryte caustique, et à déterminer ensuite cet excès, acidimétriquement, suivant le procédé connu.

De plus, nous avons vérifié qu'on peut utilement remplacer CrO_3 par du peroxyde de manganèse hydraté (1), ce qui assure l'avantage de pouvoir utiliser le résidu, restant dans le ballon, au dosage de l'azote total par un procédé que nous indiquerons plus loin.

Mode opératoire. — Nous employons l'appareil de Desgrez, lui-même (2).

A cet appareil, nous adaptons un tube absorbant de Meyer à dix boules, contenant la solution titrée de baryte et suivi d'un flacon de Durand jaugé à 250 cc. Dans ce dernier flacon, réuni au tube de Meyer par un tube de caoutchouc, on fait passer une légère partie de la solution barytique dans laquelle viendront barboter une dernière fois les gaz de la réaction.

Au moment d'une opération, on met dans le ballon 5 ou 6 gr. de MnO_2 hydraté et l'on dispose l'appareil au-dessus d'un bec de Bunsen.

On verse dans le tube à brome 5 ou 10 cc., suivant les cas, de l'urine à traiter, que l'on fait écouler dans le ballon.

Puis on verse de la même façon 20 cc. de SO_4H_2 , étendu d'un quart de son volume d'eau.

On a préalablement réparti, entre le tube de Meyer et le flacon de Durand, 100 cc. d'eau de baryte saturée.

(1) On obtient très facilement ce produit en traitant une solution saturée de MnO_4K par un excès de SO_4Mn .

(2) *Loc. cit.*

On chauffe alors avec précaution le mélange introduit dans le ballon.

Une fois le dégagement de CO_2 terminé, on fait passer tout le liquide barytique dans le matras de Durand en inclinant, sans le détacher, le tube de Meyer. On lave ce dernier à cinq ou six reprises différentes, au moyen d'eau distillée que l'on réunit avec le même soin à la liqueur précédente.

On complète alors au volume de 250 cc.

D'autre part, on verse dans un autre ballon, jaugé de 250 cc., 100 cc. de la même solution saturée de baryte que l'on étend au volume de 250 cc. avec de l'eau distillée.

Les deux liqueurs, agitées vivement, sont abandonnées au repos jusqu'à clarification complète.

On prélève avec soin 100 cc. de chacune de ces deux liqueurs, sans entraîner de précipité, et l'on titre acidimétriquement avec SO_4H^2 n/4, qui correspond sensiblement à l'eau de baryte saturée.

Le produit de la différence de titre, ainsi observée par le nombre 2.5, représente évidemment l'acide carbonique dégagé dans l'expérience précédente.

On en déduit facilement la quantité de carbone correspondante.

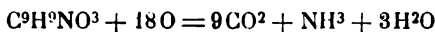
Pour confirmer la précision de cette méthode, nous avons opéré de la sorte sur des solutions connues d'acides urique et hippurique purs.

Nous avons aussi comparé l'action du MnO_2 et du CrO_3 qui nous ont donné tous deux des résultats absolument concordants.

Voici d'ailleurs ces résultats obtenus avec des solutions à 2 0/00 d'acides urique et hippurique, la solubilité de ces acides étant assurée par un léger excès de potasse pure du sulfate préparée extemporanément avec quelques centimètres cubes de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ajoutés à un excès de SO_4K^2 :

	I. cc	II. cc	III. cc
Titre en SO_4H^2 N/4 de 100 cc. d'eau de baryte diluée à 25/250.....	9,8	9,8	9,8
Titre du même vol. d'eau de baryte après absorption du CO_2 produit :			
I. Par 10 cc. de sol. d'acide hippurique à 2/00:			
1° avec CrO_3	6,5	6,6	6,6
2° avec MnO_2	6,6	6,5	6,6
II. Par 100 cc. de sol. d'acide urique à 2/00:			
1° avec CrO_3	7,8	7,9	7,9
2° avec MnO_2	7,9	7,9	7,85

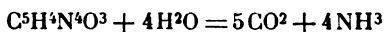
De la formule d'oxydation de l'acide hippurique qui est la suivante, dans ces conditions :



on déduit qu'à une molécule-gramme d'acide hippurique doivent correspondre 18 litres de solution normale alcaline, soit (18×4) litres de solution de baryte quart normale. Dès lors, à $0^{\text{sr}},02$ d'acide hippurique correspondront : $4 \times 18 \times \frac{0.02}{0.179} = 8^{\text{cc}},005$ de baryte N/4.

L'expérience donne : $(9.8 - 6.6) \times 2.5 = 8 \text{ cc.}$

Un raisonnement identique montrerait que $0^{\text{sr}},10$ d'acide urique doivent dégager assez de CO^2 pour saturer $5^{\text{cc}},9524$ de liqueur alcaline normale, soit $5^{\text{cc}},9524 \times 4 = 23^{\text{cc}},8096$ de baryte N/4, la formule d'oxydation de cet acide urique pouvant être représentée, dans nos expériences, par l'équation suivante :



d'où 168 gr. d'acide urique dégagent 10 litres de CO^2 normal.

Nos essais nous donnent pour $0^{\text{sr}},02$ d'acide urique : $(9^{\text{cc}},8 - 7^{\text{cc}},9) \times 2.5 = 4^{\text{cc}},75$ N/4. Pour $0^{\text{sr}},10$ de même acide, on aurait donc : $4^{\text{cc}},75 \times 5 = 23^{\text{cc}},75$ N/4 ; la théorie nous a donné plus haut : $23^{\text{cc}},8096$ N/4.

La précision de cette méthode, ainsi vérifiée, nous nous sommes assuré, en opérant avec des urines diverses, que l'on obtenait toujours des résultats aussi concordants en utilisant soit le MnO^2 , soit le CrO^3 .

Nous pouvons donc conclure, nous basant sur les expériences de Desgrez, qu'il en aurait été de même si nous avions poursuivi nos essais sur des produits aussi variés que ceux qu'il a étudiés.

Mais, pour opérer sur des urines ou des solutions chlorurées, il est indispensable d'éliminer les causes d'erreur venant du Cl de ces chlorures.

Il suffit, pour cela, d'ajouter à l'urine une dose de NO^3Ag , déterminée par le dosage préalable des chlorures, juste suffisante pour précipiter ces sels entièrement.

On peut même ajouter simplement au mélange la quantité suffisante d'une solution concentrée de ce sel d'argent sans s'inquiéter du ClAg précipité qui restera inattaqué au fond du ballon et ne gênera nullement, ce dont nous nous sommes assuré.

La méthode ainsi simplifiée permet d'exécuter le dosage du carbone total dans une urine en moins d'une heure.

Le résidu resté dans le ballon contient tout l'azote urinaire sous forme de sel ammoniacal et permet le dosage de cet élément, en quelques minutes, par une opération gazométrique très rapide ; il devient alors facile d'établir le rapport C/N d'une urine donnée.

Nous allons montrer maintenant comment il convient d'effectuer le dosage de l'azote urinaire total.

II. — *Du dosage de l'azote urinaire total.*

Après avoir démontré que le carbone urinaire était entièrement transformé en acide carbonique dans les conditions où nous nous sommes placé pour le dosage de cet élément, nous avons recherché sous quelle forme se retrouverait l'azote urinaire après l'action du mélange oxydant utilisé.

Il était, *a priori*, possible de supposer que l'action oxydante de l'un de ces mélanges sulfo-chromique ou sulfo-manganique pourrait transformer, partiellement ou totalement, cet azote en l'une des formes suivantes :

- 1° En azote libre ;
- 2° En azote nitrique ;
- 3° En azote ammoniacal.

Il nous a été très facile de vérifier qu'il se formait, dans les conditions de l'expérience, seulement de l'azote ammoniacal.

Cette constatation faite, il devenait nécessaire de s'assurer que cette transformation était complète et pourrait dès lors servir de base au dosage de ce corps.

Nous avons donc étudié l'action du mélange sulfo-manganique sur un certain nombre de composés azotés de l'urine qu'il nous a été possible d'avoir à l'état de pureté : l'urée, l'acide urique, l'acide hippurique. Nous avons opéré aussi sur des solutions d'albumine de l'œuf, puis enfin sur des urines diverses comparativement avec la méthode courante de Kjeldahl-Denigès (1).

Action du mélange sulfo-manganique sur les solutions d'urée pure.

Nous avons employé, pour cette étude, une solution contenant exactement 30 gr. d'urée pure dans q. s. d'eau distillée pour faire 1 litre. C'est là une dose rarement dépassée, on le sait, par les urines normales.

On prenait pour un essai : 10 cc. de solution d'urée, 5 gr. de

(1) DENIGÈS. *Chim. analyt.*, p. 640 ; 1903.

MnO^2 hydraté environ, et l'on ajoutait des doses croissantes de SO^4H^2 , puis on portait à l'ébullition, en évitant toute concentration, au moyen d'un réfrigérant à reflux, et en déterminant avec soin la durée de chaque opération.

Ces essais nous ont démontré les faits suivants :

1° L'urée pure n'exerce aucune action réductrice sur le peroxyde de manganèse dans les conditions de l'expérience.

2° Le mélange sulfo-manganique agit sur ces solutions d'urée absolument comme de l'acide sulfurique seul, en milieu d'égale concentration, et cette action se traduit par une hydratation pure et simple, l'urée étant seulement transformé en CO^3Am^2 , dont l'acide carbonique est déplacé au fur et à mesure de l'hydratation.

3° Pour arriver à une transformation complète de cet urée en sel ammoniacal, il faut traiter ces solutions en milieu sulfurique concentré au moins à 60 0/0, en volume de cet acide, et opérer à la température de l'ébullition maintenue pendant une durée d'au moins 40 minutes.

Nous avons consigné, dans le tableau suivant, les résultats du dosage de l'ammoniaque formée dans ces conditions, avec des doses croissantes de SO^4H^2 et après une durée d'ébullition variable, lors d'une série d'essais effectuée sans MnO^2 ; ces résultats étant absolument du même ordre, quand on ajoutait de ce composé au mélange, nous avons pu établir que son influence sur l'hydratation de l'urée reste inappréciable :

	Doses d'acide sulfurique ajoutées.			
	10 %.	25 %.	50 %.	65 %.
Quantité d'azote de l'urée mise en œuvre.....	gr 0,140	gr 0,140	gr 0,140	gr 0,140
Quantité d'N transformé en NH^3 après 10 minutes d'ébullition...	0,0052			
— 20 — ...	0,007	0,010	0,071	0,114
— 40 — ...	0,011	0,014	0,096	0,137
— 60 — ...	0,016	0,023		

Ce qui nous montre bien que la transformation n'est complète qu'après 40 minutes d'ébullition en milieu sulfurique à 65 0/0.

Action du mélange sulfo-manganique sur les solutions d'acide urique pur.

On connaît l'action réductrice de l'acide urique sur le caméléon acide et froid.

Nous avons constaté que, même à l'ébullition prolongée pendant 40 minutes, l'oxydation de ce corps par le peroxyde de manganèse n'est complète qu'en milieu fortement sulfurique et que son azote passe alors tout entier sous la forme ammoniacale.

La solution traitée contenait 2 gr. par litre d'acide urique.

Nous en prenions 10 cc. correspondant à 0^{gr},00667 d'N; nous ajoutions 5 gr. environ de MnO² et des doses croissantes d'acide sulfurique variant de 10 0/0 à 65 0/0, puis nous portions à l'ébullition pendant une durée constante de 30 minutes.

Le résidu contenait, en sel ammoniacal, les quantités d'azote ci-après :

	Doses de SO ⁴ H ² ajoutées au mélange.			
	10 %.	20 %.	50 %.	65 %.
Quantité d'azote urique mise en œuvre.....	gr 0,00667	gr 0,00667	gr 0,00667	gr 0,00667
Quantité d'azote ammoniacal trouvée après 30 minutes d'ébullition.....	0,0011	0,0026	0,0048	0,007

Ce tableau nous montre aussi que la transformation de l'azote urique en ammoniaque est totale, après 30 minutes d'ébullition, avec 65 0/0 d'acide sulfurique.

Action du mélange sulfo-manganique sur les solutions d'acide hippurique.

L'acide hippurique est, lui aussi, fort résistant à l'action oxydante du MnO² en milieu sulfurique; mais son azote passe tout entier et très facilement sous la forme ammoniacale, même en présence de 10 0/0 de SO⁴H² et après 20 minutes d'ébullition seulement. En effet :

20 cc. de solution de cet acide à 2 0/0, traités par la méthode de Kjeldahl et étendus à 100 cc. après toutes les manipulations requises, ont donné une liqueur dont 20 cc., traités par un excès de BrONa dans l'appareil de Mercier, dégageaient :

- 1° 5^{cc},2 de gaz azote ;
- 2° 5^{cc},1 —

20 cc. de la même solution hippurique, traités par 5 gr. de MnO², puis 20 cc. de H²O et 5 cc. de SO⁴H², ont fourni, après 20 minutes d'ébullition, un mélange qui, refroidi, a été porté au volume de 50 cc., agité et abandonné au repos. On a prélevé ensuite 25 cc. du liquide clair surnageant le précipité. Cette prise de la liqueur a été alors neutralisée exactement avec une lessive de

soude ajoutée goutte à goutte, jusqu'à obtention d'un louche persistant; le sel de manganèse, resté en dissolution, est alors précipité par addition d'un léger excès de CO_3Na^2 . On porte au volume de 50 cc. et l'on filtre.

20 cc. de ce filtrat, traités à leur tour par un excès de BrONa dans l'appareil de Mercier, ont dégagé :

1° 5^{cc},1 de gaz azote ;

2° 5^{cc},2 —

3° 5^{cc},2 —

Au même moment, 0^{gr},005 d'azote ammoniacal, traités dans les mêmes conditions par un excès de BrONa , dégageaient :

1° 4^{cc},15 de gaz azote ;

2° 4^{cc},20 —

D'après cela, 5^{cc},2 correspondent à $\frac{0^{\text{gr}},005 \times 5.2}{4.2} = 0^{\text{gr}},00619$ de gaz azote contenus dans le liquide traité.

Or, la théorie montre que les 0^{gr},08 d'acide hippurique renferment $\frac{14}{179} \times 0^{\text{gr}},08 = 0^{\text{gr}},00626$ d'azote.

Le dosage de NH_3 , formé dans les mêmes conditions, a donné 0^{gr},0078 pour 5 cc. de solution hippurique qui en contiennent théoriquement $\frac{14}{179} \times 0^{\text{gr}},1 = 0^{\text{gr}},007821$.

Action du mélange sulfo-manganique sur les solutions d'albumine de l'œuf.

Nous avons fait avec un blanc d'œuf, battu dans de l'eau distillée, une solution qui, filtrée, a été étendue à 250 cc.

20 cc. de cette solution, traités par la méthode de Kjeldahl, ont fourni, après avoir été neutralisés et portés à 100 cc., une liqueur dont 20 cc. ont dégagé 3^{cc},2 de gaz azote.

20 cc. de la même solution albumineuse, traités, comme nous l'avons montré pour l'acide hippurique, par un excès de MnO_2 et 10 0/0 de SO_4H^2 , ont fourni 100 cc. d'une liqueur neutralisée et débarrassée de manganèse, dont 20 cc. dégageaient aussi, par un excès de BrONa :

1° 3^{cc},1 de gaz ;

2° 3^{cc},2 —

lorsque 0^{gr},005 d'azote ammoniacal occupaient, dans les mêmes conditions, un volume de 4^{cc},1.

Le dosage de l'azote ammoniacal, fourni par une deuxième opération avec le même mélange sulfo-manganique, a donné pour 5 cc. de solution d'albumine : azote ammoniacal = 0^{sr},0051, soit 1^{sr},02 0/00.

La richesse en azote de la solution d'albumine traitée était gazométriquement : $0^{\text{sr}},005 \times \frac{3.2}{4.1} \times \frac{1000}{4} = 0^{\text{sr}},975 \text{ 0/00}$.

On voit donc bien que tout l'azote albuminoïde de l'œuf, comme celui de l'acide hippurique, est transformé en ammoniaque dans les conditions précitées.

Application de cette méthode au dosage de l'azote urinaire total.

Il nous aurait été fort difficile de poursuivre, sur des produits purs, l'étude comparée de ces méthodes d'analyse ; mais nous avons alors vérifié que l'action du mélange sulfo-manganique constituait un procédé directement applicable au dosage de l'azote total des urines diverses, les résultats fournis concordant toujours d'une manière parfaite avec ceux que donne le procédé de Kjeldahl.

Pour la mise en œuvre de cette méthode sulfo-manganique, il est d'ailleurs inutile d'ajouter au mélange la dose de SO^4H^2 qui serait nécessaire à la transformation intégrale de cet azote urinaire en NH^3 .

Les composés qui résistent en milieu concentré à 10 0/0 de cet acide étant, comme l'urée et l'acide urique, susceptibles d'être eux-mêmes décomposés par BrONa , on conçoit, en effet, que cette concentration est bien suffisante et l'expérience confirme de tous points cette manière de voir.

Dès lors, à moins d'opérer sur le résidu du dosage du carbone urinaire total, précédemment exposé, voici comment il convient d'agir :

On verse dans un verre de Bohême 10 cc. d'urine, à laquelle on ajoute la quantité, déterminée d'avance, d'une solution concentrée de NO^3Ag suffisante pour la précipitation complète des chlorures de cette urine.

On ajoute ensuite 5 ou 6 gr. de MnO^2 , puis 5 cc. de SO^4H^2 pur.

On porte le tout à l'ébullition pendant 20 minutes, après avoir adapté le flacon à un réfrigérant à reflux.

On réduit alors l'excès de peroxyde de manganèse avec une

solution concentrée d'acide oxalique, ajoutée goutte à goutte, et l'on verse la liqueur obtenue de la sorte dans un ballon jaugé de 100 cc. On lave le verre de Bohême à plusieurs reprises en réunissant les eaux de lavage à la liqueur précédente, et l'on complète au volume indiqué après refroidissement.

On agite et l'on filtre ou bien on laisse reposer très rapidement le ClAg , et l'on prélève 50 cc. de la liqueur claire, le surnageant que l'on verse dans un ballon jaugé de 100 cc.

On neutralise exactement avec une lessive de soude, puis on verse un excès suffisant de CO^3Na^2 . On complète encore à 100 cc. ; après refroidissement, on agite et l'on filtre.

20 cc. du filtrat, correspondant à 1 cc. d'urine, sont alors traités par un excès de BrONa dans l'azotomètre, où l'on mesure le volume gazeux dégagé.

On opère comparativement avec une dose de solution type d'urée pure susceptible de dégager une quantité d'azote sensiblement égale à celle de l'expérience précédente et étendue aussi au volume de 20 cc.

N. B. — Mais il faut, pour assurer le dégagement le plus complet possible de l'azote, lors de ces opérations, ajouter à la solution traitée 2 cc. d'une solution à 25 0/0 de glucose pur, suivant les indications de Garnier et Michel (1).

Cette précaution est ici indispensable, puisque nous savons que l'azote de l'urée et de l'acide urique sont partiellement restés sous une forme autre qu'un sel ammoniacal, ce qui modifierait les résultats fournis par l'action de BrONa .

Si l'on a effectué le dosage du carbone total, on peut utiliser le résidu resté dans le ballon de l'appareil de Desgrez qui contient, lui, tout l'azote urinaire à l'état de sel ammoniacal.

L'opération est conduite par la suite, comme celle que nous venons d'exposer, en prenant pour étalon une solution de SO^4Am^2 à 4^{sr}, 714 0/00.

Le rapport des deux nombres, ainsi trouvés pour le dosage du carbone et de l'azote urinaires, peut donc être déterminé pratiquement en moins d'une heure ; nous ne pensons pas que ce résultat ait jamais été atteint.

(Laboratoire des travaux pratiques de chimie et de pharmacie
de la Faculté de médecine de Bordeaux)

(1) GARNIER et MICHEL. *J. de Ph. et Ch.*, p. 53 ; 1900.

N° 156. — Toxicité des sels de chrome, d'aluminium et de magnésium ; leur action sur diverses fermentations. Comparaison avec les propriétés analogues des terres rares ; par M. Alexandre HÉBERT.

Dans un mémoire précédent (1), nous avons étudié la toxicité des sels de quelques terres rares : thorium, cerium, lanthane, zirconium, vis-à-vis des mammifères, des batraciens, des poissons, vis-à-vis de différents types de végétaux : pois, blé, colza et de divers champignons ou ferments figurés ou solubles. Nous ne reviendrons pas sur les conclusions que nous en avons tirées.

Mais les terres rares appartenant au point de vue analytique au groupe de l'aluminium et du chrome ; d'autre part, l'insolubilité de leurs oxalates en liqueur neutre ou légèrement acide, ainsi qu'un grand nombre de leurs propriétés chimiques les rapprochant beaucoup du groupe des métaux alcalino-terreux, nous avons cherché à étudier aux mêmes points de vue et dans les mêmes conditions, la toxicité des sels de chrome, d'aluminium et de magnésium et à comparer cette toxicité à celle des terres rares pour voir les analogies ou les différences qui pourraient se dégager de ces expériences.

Pour pouvoir mieux effectuer cette comparaison, nous avons opéré sur les sels de même acide que ceux des terres rares expérimentées, c'est-à-dire sur les sulfates de chrome $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$, 18 aq., d'aluminium $\text{Al}^3(\text{SO}^4)^3$, 18 aq. et de magnésium. SO^4Mg , 7 aq.

I

L'action de certains sels de ces métaux sur les animaux a été étudiée depuis longtemps par de nombreux physiologistes. Cependant pour rendre nos recherches absolument comparables, nous avons voulu les effectuer dans des conditions identiques à celles dans lesquelles ont été réalisées celles faites avec les terres rares ; et nous avons constaté que les solutions aqueuses de ces divers sels, administrées en injections sous cutanées, à des cobayes et à des grenouilles, ne produisaient aucun effet apparent, même en poussant aux doses de 80 et de 160 milligr. par kilo d'animal. Pour les mammifères et les batraciens, les sulfates de chrome, d'alumi-

(1) *C. R.*, t. 143, p. 690; 1906. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 35, p. 1299; 1906. — *Journ. phys. pathol. gén.* t. 9, n° 2, p. 217; 1907.

nium et de magnésium ne sont donc pas d'une toxicité bien appréciable, du moins en doses faibles.

Les expériences sur les poissons, effectuées sur les vairons, ont été faites en mettant ces animaux à vivre dans les solutions à essayer, en disposant aussi une expérience témoin dans la même eau non additionnée d'aucun sel. Tandis que ces vairons résistaient parfaitement pendant plus de 24 heures dans ce dernier cas, ils succombaient en 3 h. $1/2$ à 2 h. $1/2$ dans des solutions de sulfate de chrome variant de 0,25 à 10 0/00, en 2 h. $1/2$ à 1 h. $1/2$ dans le sulfate d'aluminium variant de 1 à 10 0/00 et en 24 heures environ dans le sulfate de magnésium à 10 0/00. Au contraire, ils résistaient plus de 24 heures dans le sulfate d'aluminium à 0,25 et à 0,50 0/00 et dans les solutions de sulfate de magnésium variant de 0,25 à 5 0/00.

Un doute cependant nous était venu au sujet de l'action du sulfate d'aluminium. En effet tandis que les solutions de sulfate de magnésium sont bien neutres et que celles de sulfate de chrome sont assez peu acides, celles de sulfate d'aluminium sont très fortement acides, par suite évidemment de la dissociation du sel en solution et cette acidité, traduite en acide sulfurique, atteignait dans nos expériences près du tiers en poids de la quantité employée du sel.

Dans ces conditions, et vu cette acidité élevée, il convenait de répéter les mêmes expériences avec des solutions renfermant de l'acide sulfurique libre en proportions correspondantes à l'acidité des différentes solutions de sulfate d'aluminium mises en expériences. Nous avons alors trouvé que dans l'eau acidulée en proportion correspondante à l'acidité des solutions à 0,25 et à 0,50 0/00 de sulfate d'aluminium, les vairons résistaient bien 24 heures, mais que, au-dessus de ces doses, les poissons succombaient en 1 h. $1/2$ à 2 h. $1/2$, suivant que la quantité d'acide ajoutée à l'eau correspondait à l'acidité des solutions variant de 1 à 10 0/00 de sulfate d'aluminium.

Ces résultats sont identiques à ceux trouvés avec le sulfate d'aluminium lui-même et il est vraisemblable que l'action des solutions de ce dernier sel est due en réalité à leur acidité et non à une action spécifique du métal. Le sulfate de chrome, au contraire, semble posséder une action spécifique sur les poissons, tandis que le sulfate de magnésium paraît être sans effet, à moins d'atteindre des doses excessives pour lesquelles la mort des poissons d'eau douce est due alors à une minéralisation trop élevée.

II

Pour étudier la toxicité de ces mêmes sels de chrome, d'aluminium et de magnésium sur les végétaux, nous avons opéré sur des graines bien germées, mais dont les cotylédons n'étaient pas encore épuisés, de pois, blé et colza, représentant les types de plantes légumineuses, céréales et oléagineuses.

Les graines étaient sorties de l'eau distillée où elles germaient et transplantées dans des solutions à teneur croissante des sels mis à l'étude. On conservait dans tous les cas des témoins à eau distillée seule et on mettait aussi en comparaison, pour les sels d'aluminium, des cultures des mêmes graines dans des solutions sulfuriques d'acidité correspondante à celle des solutions de sulfate d'aluminium employées.

Les cultures étaient faites dans de petites cuvettes plates et on ajoutait tous les jours la quantité voulue d'eau distillée pour y maintenir un volume constant de liquide, en sorte que les solutions ne se concentraient jamais d'une façon trop marquée.

Les résultats obtenus montrent que les cultures dans le sulfate de magnésium poussent aussi bien que les témoins à eau distillée, sauf peut-être aux grandes concentrations de 10 0/00. Les autres cultures dans le sulfate de chrome, dans le sulfate d'aluminium et dans les solutions sulfuriques d'acidité correspondante à ce dernier poussent bien ou assez bien jusqu'à la teneur de 1 0/00; à partir de 2 0/00, presque toutes les plantations croissent mal et elles périssent rapidement pour les teneurs de 5 0/00 et au delà. Tous les genres de plantes expérimentées sont passibles des mêmes observations.

III

Les observations ci-dessus montrent, d'une façon générale, que vis-à-vis des poissons et des végétaux, le sulfate de magnésium ne se montre pas nocif, à moins de l'employer en proportions assez considérables, tandis que le sulfate de chrome possède une action spécifique très nette sur les mêmes êtres, même à dose très faible, et que le sulfate d'aluminium agit également d'une façon nocive, mais vraisemblablement par l'acidité de ses solutions, puisque les mêmes effets sont produits par des solutions sulfuriques d'acidité correspondante.

Pour voir si ces faits se généralisaient pour les organismes inférieurs, nous avons déterminé l'action de solutions de ces mêmes sels,

employés en même concentration, sur les mêmes types d'organismes ou de ferments sur lesquels nous avons fait nos précédentes expériences, c'est-à-dire sur l'*Aspergillus niger*, la levure de bière, la diastase et l'émulsine, nos cultures étant effectuées sur du liquide de Raulin, des solutions de glucose à 5 0/0, d'empois d'amidon à 5 0/0 et d'amygdaline à 2 0/0 respectivement, selon les ferments ou les champignons; et l'effet produit étant apprécié par le poids de la récolte, par la différence de poids due à l'acide carbonique dégagé, par le glucose formé ou enfin par l'odeur d'acide cyanhydrique obtenu.

QUANTITÉ DE SEL AJOUTÉ PAR LITRE.		ASPERGILLUS — Poids recueilli.	LEVURE — Glucose fer- menté 0/0.	DIASTASE — Amidon sac- charifié 0/0.	ÉMULSINE — Acide cyanhydrique.
Témoin		0gr, 400	95.7	58.3	Odeur forte.
Sulfate de chrome.	0gr, 25	0,410	86.5	41.6	Odeur forte.
	0,50	0,390	92.7	27.2	—
	1	0,400	92.7	22.7	—
	2	0,400	21.7	25.0	Odeur faible.
	5	0,430	30.9	4.1	Traces.
	10	0,410	30.9	0.0	Odeur nulle.
Sulfate d'aluminium.	0, 25	0,390	98.8	21.7	Odeur forte.
	0,50	0,390	95.7	4.3	Odeur faible.
	1	0,420	98.8	0.0	—
	2	0,440	98.8	0.0	Odeur nulle.
	5	0,410	98.8	0.0	—
	10	0,080	77.2	0.0	—
Sulfate de magnésium.	0, 25	0,370	83.3	68.0	Odeur forte.
	0,50	0,370	88.6	70.9	—
	1	0,440	91.7	73.8	—
	2	0,340	95.7	70.8	—
	5	0,380	98.8	66.6	—
	10	0,400	88.6	62.5	—
Acide sulfu- rique en quan- tité correspon- dante comme acidité à celle du sulfate d'alu- minium à	0, 25	0,420	»	0.0	Odeur nulle.
	0,50	0,400	84.6	0.0	—
	1	0,400	91.0	0.0	—
	2	0,410	100.0	0.0	—
	5	0,410	77.5	0.0	—
	10	0,410	35.2	0.0	—

Pour ces champignons et ferments sur lesquels le sulfate d'aluminium agit d'une façon favorable ou nocive, nous avons effectué comparativement les mêmes essais avec des solutions sulfuriques d'acidité correspondante, de manière à voir si l'action exercée était due à l'acidité des solutions de sulfate d'aluminium.

Ces diverses expériences, faites sur 20 cc. de liquide de culture, nous ont donné entre autres les résultats ci-dessus.

Ces résultats montrent que, pour l'*Aspergillus*, la présence de sulfate de chrome, d'aluminium ou de magnésium dans la liqueur de Raulin semble avoir peu d'influence sur la récolte, celle-ci même semblant subir un « coup de fouet » pour certaines teneurs supérieures de sulfate de chrome ou d'aluminium. L'action des sels étudiés sur la levure est peu manifeste pour le sulfate de magnésium; elle est nettement défavorable pour les teneurs en sulfate de chrome au delà de 1 0/00; elle semble au contraire favorisée par la présence de sulfate d'aluminium, peut-être par l'acidité provoquée par la dissociation de ce sel.

L'action des ferments solubles n'est aucunement entravée par la présence du sulfate de magnésium; elle est nettement gênée par le sulfate de chrome et surtout par le sulfate d'aluminium même aux doses très faibles de 0,25 et 0,50 0/00; mais cette dernière action est due à l'acidité des solutions de sulfate d'aluminium, le même effet étant produit par des solutions sulfuriques d'acidité correspondante.

L'arrêt de l'action des ferments solubles dans les milieux acides est, du reste, un fait bien connu, qui reçoit ici une fois de plus sa confirmation et qui explique parfaitement la nocivité des sels d'aluminium.

IV

Si on se reporte aux résultats indiqués dans notre mémoire précédent (1) sur la toxicité des terres rares et si on les compare à ceux que nous venons de constater, on verra que tous ces différents métaux sont indifférents en petite proportion vis-à-vis des mammifères et des batraciens : cobayes et grenouilles, mais que leur action sur les poissons les classent en plusieurs groupes au point de vue de la rapidité de la mort des sujets pour une même dose : les sels de zirconium sont éminemment toxiques; les sels de chrome et de thorium sont à peu près également funestes car il amènent la mort des poissons dans un intervalle d'une heure et demie à trois heures

(1) *Loc. cit.*

et demie suivant la quantité de sel en solution; les sels de cerium et de lanthane viennent ensuite en tuant les poissons en un temps variant de 3 à 12 heures; les sels de magnésium ne paraissent pas avoir d'effet à moins d'atteindre aux grandes doses de 10 0/00. Enfin les sels d'aluminium doivent agir par l'acidité de leurs solutions, les résultats obtenus étant les mêmes avec ces solutions ou avec des liqueurs sulfuriques d'acidités correspondantes.

L'effet produit sur les végétaux ne permet guère d'indiquer aucune classification pour les métaux étudiés qui se montrent nocifs dès que les plantes sont cultivées dans des solutions à 4 ou 5 0/00. Exception doit être faite pour le sulfate de magnésium dans lequel les végétaux croissent normalement. Notons encore que le dépérissement des plantes dans les solutions de sel d'aluminium provient peut-être de l'acidité de ces dernières.

Pour l'*Aspergillus niger*, à part le sulfate de thorium, les autres sulfates sont peu toxiques et il en faut des doses assez fortes pour diminuer la récolte dans une certaine proportion; cependant la récolte décroît pour les plus grandes teneurs en sels de cerium et de lanthane et surtout pour les dernières en sulfates de zirconium et d'aluminium, ce résultat ne pouvant guère être dû à l'acidité des solutions qui tendrait plutôt à cette teneur à favoriser le développement de l'*Aspergillus* comme l'indiquent les poids des récoltes recueillies dans les liquides acidulés par l'acide sulfurique.

Les sels de cérium, de lanthane, de magnésium, de même que ceux d'aluminium, n'ont pas grande influence sur le développement de la levure, le sulfate d'aluminium à forte dose agissant peut-être défavorablement par suite de sa grande acidité; par contre, les sels de chrome à partir de la teneur de 2 0/00 et ceux de thorium et de zirconium, à des doses même plus faibles, entravent plus ou moins l'action de la levure.

L'effet produit par les ferments solubles : diastase et émulsine, en présence de doses diverses des sulfates des métaux étudiés, permet de différencier nettement ceux-ci en plusieurs groupes : le cerium, le lanthane et le magnésium n'exercent pas d'action défavorable sur ces ferments; le chrome en diminue fortement l'effet, cet effet étant encore abaissé par la présence de thorium et d'aluminium, et étant à peu près annihilé par celle du zirconium; l'action néfaste des sels de ces quatre derniers métaux provenant vraisemblablement de l'acidité de leurs solutions.

En résumé, la toxicité des sels de ces divers métaux sur les organismes étudiés permettrait de les classer comme suit par ordre décroissant de toxicité :

Pour les poissons : Zr-Th, Al, Cr-Ce, La-Mg;

Pour les végétaux : Zr-Th, Ce, La, Cr, Al-Mg;

Pour l'*Aspergillus* : Th-Ce, La-Zr, Al-Cr, Mg;

Pour la levure : Th, Zr-Cr-Al-Ce, La, Mg;

Pour les ferments solubles : Zr-Th, Al-Cr-Ce, La, Mg;

soit, d'une façon générale : Zr, Th-Al, Cr-Ce, La-Mg.

On voit par suite qu'il n'y a aucune relation nette entre la toxicité ou le pouvoir antiseptique de ces métaux, d'une part, et leur poids atomique ou leur valence, d'autre part. Il ressort seulement que les quatre premiers métaux : zirconium, thorium, aluminium et chrome sont nettement toxiques, pour les animaux ou organismes inférieurs soit par eux-mêmes, soit par l'acidité de leurs solutions, tandis que les trois derniers : cerium, lanthane, magnésium jouissent d'une innocuité plus ou moins complète.

**N° 157. — Le partage des principes odorants dans la plante;
par MM. Eug. CHARABOT et G. LALOUÉ.**

Les recherches de l'un de nous ont montré le rôle de la floraison dans la formation des dérivés d'oxydation des alcools terpéniques (aldéhydes ou cétones). Et cependant, tandis qu'en étudiant la menthe poivrée il a été constaté que la menthone s'accumulait dans l'essence des sommités florifères, nous avons observé que l'essence de feuilles d'absinthe était plus riche en thuyone que l'essence d'inflorescences. Nos études sur la migration des composés odorants de la feuille vers l'inflorescence nous ont permis d'expliquer ce fait en établissant que la thuyone est moins soluble que les autres principes constitutifs de l'essence d'absinthe. Et nous avons été ainsi amenés à examiner le partage des principes odorants chez une plante élaborant, en même temps qu'un alcool terpénique, l'aldéhyde correspondante.

Dans un précédent travail (1) nous avons indiqué les résultats de l'extraction de l'huile essentielle des principaux organes de la verveine (*Verbena triphylla* L.) à des époques différentes du développement de la plante. L'étude comparative de la composition de ces essences et aussi des portions solubles ou insolubles dans les eaux de distillation nous permettra d'apporter une nouvelle contribution à la solution du problème que nous venons d'énoncer et de constater encore que la question de solubilité relative intervient comme un facteur important dans le partage des composés

(1) CHARABOT et LALOUÉ. *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 1, p. 640.

odorants entre les divers organes de la plante et en particulier entre l'inflorescence et les parties vertes.

Pour tout ce qui est relatif aux résultats de l'extraction de l'huile essentielle il y aura donc lieu de se reporter à notre précédente note.

L'essence extraite de la verveine du Midi de la France renferme, ainsi que l'a démontré M. Barbier (1), une proportion assez abondante de *citral*. Plus tard le même auteur (2) y signala la présence du *myrcène*. M. Kerschbaum (3) trouva dans l'essence française 26 0/0 de citral et y signala la présence d'alcools. Il examina aussi une essence d'origine espagnole, de densité 0,926 à 17° et de pouvoir rotatoire + 2°45'. Cette essence renfermait 13 0/0 de citral et environ 1 0/0 d'une cétone de formule $C^{10}H^{16}O$, à laquelle il donna le nom de *verbénone*. Enfin, M. Theulier (4) a examiné une essence de Grasse dans laquelle il a dosé le citral et la portion alcoolique qui renfermait du *géraniol*.

Au cours de l'étude qui va suivre nous avons eu à effectuer divers dosages et nous avons fait usage, à cet effet, des méthodes que nous allons décrire : l'essence a été agitée avec une solution étendue de sulfite neutre de sodium et de bicarbonate de sodium, selon les indications de Tiemann. Le citral s'est combiné et est entré en solution. Nous avons épuisé au moyen de l'éther de pétrole l'huile non attaquée et évaporé le dissolvant dans un ballon taré. Par différence entre le poids du résidu et le poids d'essence mis en jeu, nous avons obtenu le poids de citral. — Nous avons eu soin d'employer des volumes de solution sulfiteux proportionnels aux poids des essences soumises à l'analyse.

Les résidus de l'extraction du citral ont été conservés pour le dosage des éthers et des composés alcooliques. Il est, en effet, indispensable pour obtenir des nombres exacts d'effectuer ces déterminations non pas sur l'essence elle-même, mais bien sur l'essence préalablement débarrassée de sa portion aldéhydrique, car le citral s'acétyle partiellement. Les nombres obtenus au cours de ces derniers dosages se rapportent donc à la partie non aldéhydrique. Ils ont été ensuite rapportés, par le calcul, à l'essence totale, et c'est ainsi que seront exprimés les résultats dans ce qui va suivre.

(1) BARBIER. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. 21, p. 635.

(2) BARBIER. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. 25, p. 691.

(3) KERSCHBAUM. *D. ch. G.*, t. 33, p. 885.

(4) THEULIER. *Bull. Soc. chim.*, (3), t. 27, p. 1113.

1^{re} Stade (16 septembre 1905 : *Floraison*). — La quantité d'essence de racines et d'essence de tiges était insuffisante pour permettre l'analyse de ces produits. Toutefois leurs caractères organoleptiques permettent de présumer qu'ils ne renferment pas de notables proportions de citral.

Nous avons analysé séparément : 1° les essences de feuilles obtenues respectivement par décantation et par épuisement des eaux par distillation; 2° l'essence d'inflorescences.

Le dosage du citral a fourni les nombres suivants :

	Essence de feuilles.			Essence d'inflorescences.
	Portion séparée par décantation.		Portion extraite des eaux.	—
	I.	II.	Moyenne.	Essence complète.
Essence.....	3,498 ^{gr}	3,558 ^{gr}	"	3,091 ^{gr}
Portion non aldéhydique.	2,388	2,369	"	1,754
Citral (par différence)....	1,110	1,189	"	1,337
Citral 0/0.....	31.7	33.4	32.5	43.2
				53.4

Le dosage des éthers et des alcools effectué sur la *portion non aldéhydique* de l'essence a fourni les résultats suivants qui seront ensuite convertis en nombres correspondant aux essences primitives :

	Portion non aldéhydique de l'essence		
	de feuilles.		d'inflorescences.
	Partie séparée par décantation.	Partie extraite des eaux.	Essence complète.
Éthers 0/0.....	5.0	6.4	6.9
Alcool total (calculé en C ¹⁰ H ¹⁸ O).	21.1	47.6	35.0

Réunissons maintenant dans un tableau les différents résultats analytiques rapportés aux *essences primitives* :

	Essence de feuilles.			Essence d'inflorescences.
	Partie séparée par décantation.	Partie extraite des eaux.	Essence complète.	—
				Essence complète.
Pouvoir rot. ($l = 100^{\text{mm}}$)...	—18°20'	—3°28'	—14°16'	—8°24'
Éthers.....	3.4 %	3.6 %	3.5 %	3.2 %
Alcool combiné.....	2.7	2.8	2.8	2.5
— libre.....	13.6	24.2	16.5	13.8
— total.....	16.3	27.0	19.2	16.3
Alcool combiné.....	17	10	15	15
Alcool total.....	100	100	100	100
Citral.....	32.5	43.2	35.4	53.4
Terpènes (?).....	50.5	29.0	44.7	29.6

La conclusion la plus nette à laquelle conduise l'examen des résultats consignés dans ce tableau est celle relative à *la teneur élevée de l'essence d'inflorescences en citral*. Nous constatons, en même temps, que l'essence qui reste en dissolution dans les eaux de distillation est notablement plus riche en citral et plus pauvre en terpènes que l'essence qui se décante. En d'autres termes, et c'est à une observation analogue qu'avaient conduit les études précédentes, l'essence d'inflorescences possède la composition d'un produit plus soluble que l'essence de feuilles. C'est donc bien à un caractère d'insolubilité relative qu'il fallait attribuer, chez l'absinthe, l'accumulation dans les organes verts de la thuyone, produit d'oxydation de l'alcool terpénique. Et nous sommes conduits à considérer que les métamorphoses chimiques s'opérant dans un organe ne sont pas les seuls facteurs de variabilité de la composition de l'essence. Il y a lieu de tenir compte aussi des apports qui sont faits à cet organe et des emprunts dont il est l'objet.

	Poids des divers composés terpéniques contenus dans		
	les feuilles d'un pied.	les inflorescences d'un pied.	un pied. entier.
Éthers.....	9 ^{mgr}	3 ^{mgr}	"
Alcool combiné.....	7	2	"
— libre.....	40	11	"
— total.....	47	13	"
Citral.....	86	41	127 à 145 ^{mgr} (1)
Terpènes (?).....	108	23	"

2° *Stade* (2 octobre 1905 : *Après la formation des graines*). — Nous avons obtenu, dans le dosage du citral, les nombres suivants :

	Essence de feuilles.		Essence d'inflorescences.
	Partie séparée par décantation.	Partie extraite des eaux.	Essence complète
Essence.....	6,305 ^{gr}	3,639 ^{gr}	2,603 ^{gr}
Portion non aldéhydique.....	4,533	1,969	1,605
Citral (par différence).....	1,772	1,670	0,998
Citral 0/0.....	28.1	45.9	38,3

(1) Les essences de racines et de tiges n'ayant pas été analysées nous ne pourrions que fixer les limites entre lesquelles se trouve compris le poids du citral.

Voici d'autre part, les résultats du dosage des éthers et de l'alcool total dans la *portion non aldéhydique* de l'essence :

	Portion non aldéhydique de l'essence de feuilles.		Portion non aldéhydique de l'essence d'inflorescences.
	Partie séparée par décantation.	Partie extraite des eaux.	— Essence totale.
Éthers.....	4.2 %	6.2 %	8.3 %
Alcool total.....	25.8	34.8	37.7

Le tableau ci-dessous contient l'ensemble des résultats analytiques rapportés *aux essences primitives* :

	Essence de feuilles.			Essence d'inflorescences.
	Partie séparée par décantation.	Partie extraite des eaux.	Essence complète.	— Essence complète.
Pouvoir rot. ($l = 100\text{mm}$)...	—16°02'	—1°26'	—10°34'	—5°44'
Éthers.....	3.1 %	2.7 %	3.0 %	5.2 %
Alcool combiné.....	2.4	2.1	2.3	4.1
— libre.....	16.2	16.7	16.4	19.2
— total.....	18.6	18.8	18.7	23.3
Alcool combiné	13	11	12	18
Alcool total	100	100	100	100
Citral.....	28.1	45.9	34.7	3.83
Terpènes (?).....	52.6	34.7	45.9	37.3

Si l'on compare la composition de l'essence d'inflorescences à celle de l'essence de feuilles on constate que la première correspond toujours à un produit plus soluble que la seconde.

Depuis le stade précédent *l'essence d'inflorescences s'est enrichie en éthers, au contraire sa teneur en citral a sensiblement diminué*. A ces variations correspond, on s'en souvient, une consommation importante de composés terpéniques.

C'est donc principalement à cette consommation qu'il y a lieu de les attribuer.

La composition de l'essence de feuilles n'a pas subi de variation sensible.

TABLEAU

	Poids des divers composés terpéniques contenus dans			Variations entre le 1 ^{er} et le 2 ^e stade dans		
	les feuilles d'un pied.	les inflorescences d'un pied.	un pied entier.	les feuilles d'un pied.	les inflorescences d'un pied.	un pied entier.
Éthers.....	6 ^{gr}	3 ^{gr}	»	— 3 ^{gr}	0 ^{gr}	»
Alcool combiné.	4	2	»	— 3	0	»
— libre....	32	11	»	— 8	0	»
— total....	36	13	»	—11	0	»
Citral.....	67	21	88 à 120 ^{gr}	—19	—20	—57 à —7 ^{gr}
Terpènes (?)...	90	21	»	—18	—2	»

Ce tableau montre que le poids de chaque principe odorant a diminué dans la feuille. Dans l'inflorescence on n'observe aucune variation en ce qui concerne les alcools libres et combinés, mais il y a une consommation importante de citral.

Tenant compte des faits établis antérieurement, on peut conclure que dans l'inflorescence l'arrivée des composés alcooliques a été exactement compensée par la transformation de ceux-ci en citral. Dans ces conditions ce serait donc le citral, produit d'oxydation ménagée de l'alcool contenu dans l'essence, que l'inflorescence consommerait le plus abondamment.

Quelles que soient la composition de l'essence de racines et celle de l'essence de tiges, on peut affirmer que dans la plante entière il y a eu consommation de citral entre les deux stades considérés, c'est-à-dire pendant que s'est opéré le travail de la fécondation.

Conclusions.

En résumé, nous avons constaté que l'essence d'inflorescences est plus riche en citral que l'essence de feuilles. Il en est de même de la portion qui reste en dissolution dans les eaux de distillation par rapport à la partie qui s'en sépare.

A l'acte de la fécondation correspond, pour l'essence d'inflorescences, un enrichissement en éthers et une diminution de la teneur en citral. Tenant compte de ce fait que les transformations chimiques qui s'opèrent dans la plante tendent à accroître la proportion de citral, on est fondé à conclure que c'est principalement sur cette aldéhyde que porte la consommation observée. Par conséquent l'apparition, le partage et le séjour des matières odorantes dans la verveine paraissent régis par le mécanisme suivant : Le géraniol, formé en premier dans les organes verts, s'éthérifie partiellement

et se transforme aussi par oxydation en citral. Une fraction relativement soluble de l'essence des parties chlorophylliennes gagne, par osmose, les inflorescences où apparaît en conséquence une huile essentielle plus soluble que celle qui reste dans la feuille. Les réactions de la fleur favorisent la transformation de l'alcool en citral et contribuent à augmenter ainsi la proportion d'un produit relativement soluble. Mais, dans l'inflorescence, la destruction des principes odorants fournit une partie de l'énergie nécessaire pour produire le travail de la fécondation. Et c'est principalement le citral qui disparaît, probablement par voie d'oxydation.

Il est intéressant de mettre ce résultat en parallèle avec la disparition, dans l'inflorescence de l'absinthe, du produit d'oxydation de l'alcool terpénique, c'est-à-dire de la thuyone.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur la nature du corps retiré de certains alliages riches de nickel et d'étain; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 144, p. 712; 2.4. 1907). — En traitant alternativement par l'ac. azotique chaud et la potasse en fusion les alliages décrits dans un mémoire précédent, l'auteur a isolé le composé NiSn sous forme d'une poudre cristalline, blanc d'argent, dont la densité à 0° est 8.44. Ce corps est sans action sur l'aiguille aimantée.

Le chlore attaque au rouge le composé NiSn, l'oxygène également, le soufre aussi. Les ac. HCl et SO^4H^2 , étendus ou concentrés, le dissolvent facilement; l'ac. NO^3H est sans action. Les alcalis, les carbonates et azotates alcalins fondus n'exercent qu'une action très lente; le chlorate de K l'oxyde assez facilement avant d'atteindre son point de fusion.

R. MARQUIS.

Action du tétrachlorure de silicium sur l'argent et sur le cuivre; Em. VIGOUROUX (*C. R.*, t. 144, p. 1214; 3.6.1907). — L'argent, chauffé au four Mermet dans un courant de SiCl^4 , se recouvre de chlorure d'Ag, sans donner de combinaison avec Si. Le cuivre, dans les mêmes conditions, prend 2.7 0/0 environ de Si combiné, ce qui correspond à Cu^{10}Si .

R. MARQUIS.

Sur la recherche et le dosage de l'ammoniaque dans la monométhylamine et les amines grasses très volatiles; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 144, p. 857; 22.4.1907).

Extraction de la bilirubine du plasma du sang de cheval; Albert RANC (*C. R. Soc. biol.*, 23 février 1907, p. 306). — L'auteur prépare du sang oxalaté de cheval (à 2 0/00 d'oxalate de soude) et en sépare le plasma par repos, centrifugation et décantation.

A 1 vol. de ce plasma, on ajoute 2 vol. alcool à 95 0/0; on agite vigoureusement, et on abandonne au repos 24 heures; un précipité se dépose; on sépare la liqueur jaune dorée le surmontant.

A cet extrait alcoolique de plasma on ajoute son vol. d'eau distillée; et on agite ce mélange dans la boule à décantation avec le chloroforme pur; et on répète cette manœuvre jusqu'à ce que l'extrait alcoolique soit décoloré.

La solution chloroformique est concentrée, ramenée à 20 cc., si l'on a opéré sur 1 litre de plasma, additionnée de 40 cc. d'alcool à 95 0/0, et chauffée au bain-marie jusqu'à ce que le volume soit ramené à 40 cc. On abandonne alors au refroidissement. Il se dépose une poudre rouge, qu'on sépare du liquide par filtration. Ce précipité redissous dans un petit vol. de chloroforme laisse cristalliser par refroidissement lent, à la température du laboratoire, la bilirubine, sous forme de petites aiguilles d'un beau rouge.

Ces aiguilles sont identifiées à la bilirubine, par leur aspect, par les caractères de leurs solutions chloroformiques, par la réaction des carbonates alcalins, par la réaction avec l'acide nitrique fumant, par la réaction avec la solution d'iode, par la réaction avec l'acide diazosulfanilique.

ARTHUS.

Sur les substances actives du Tephrosia; HANRIOT (*C. R. Soc. biol.*, t. 62, p. 384, 9.3.1907). — Le tephrosia Vogelii, légumineuse herbacée de Madagascar et de l'Afrique orientale contient des principes toxiques pour les poissons, inoffensifs pour l'homme; les indigènes emploient ses macérations pour la pratique de la pêche.

M. Hanriot étudie dans cette note les substances qu'il a extraites des feuilles de cette plante desséchée à l'ombre.

Ces feuilles sont mises en contact pendant deux jours avec alcool froid (1 litre alcool, 1 kilogr. feuilles); la solution alcoolique est

distillée dans le vide et amenée à consistante sirupeuse. On y injecte de la vapeur d'eau à 5 kilogr.

Les liquides distillés sont recueillis ; on décante la couche insoluble qui surnage et on épuise par l'éther. L'éther étant évaporé abandonne une nouvelle quantité du liquide insoluble, qu'on appelle Téphrosal.

La partie non distillable avec l'eau est évaporé à sec dans le vide, réduite en poudre et épuisée à froid par une grande quantité d'éther sec ; celui-ci est fortement coloré en brun ; on le purifie en l'agitant avec une solution saturée de potasse caustique qui insolubilise une matière résineuse. Enfin on distille l'éther et on purifie le résidu cristallin par des cristallisations répétées dans l'acétone bouillante suivies de lavages avec l'éther qui enlève la matière jaune. Finalement, on obtient des cristaux incolores qui constituent la Téphrosine.

Le téphrosal est un liquide odorant, répondant à la composition $C^{10}H^{16}O$, volatil, en se polymérisant. Il commence à distiller vers 60° . Il est un peu sol. dans l'eau ; plus sol. dans l'alcool et surtout dans l'éther, le benzène, le chloroforme. Sa sol. aq. réduit à froid le nitrate d'ag. ammoniacal, et la liq. cupropotassique ; elle ramène au rouge la fuchsine décolorée.

Le téphrosine forme de petits cristaux brillants indéterminables, fusibles à 187° distillables dans le vide sans altération. Elle est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à 96° , un peu plus dans le chloroforme, dans l'acétone et dans la glycérine. Elle répond à la composition $C^{31}H^{26}O^{10}$.

Divers principes analogues, toxiques pour les poissons ont été isolés de diverses légumineuses, la timboïne, le derride et la pachyrizide ; ces divers corps ne sont pas identiques ; leurs formules de composition et leurs principales propriétés suffisent à la démontrer : la téphrosine est $C^{31}H^{26}O^{10}$; elle fond à 187° , est très peu soluble dans l'éther, insoluble dans les alcalis ; la timboïne $C^{34}H^{32}O^{10}$ fond à 83° , est soluble dans l'éther ; le derride $C^{32}H^{30}O^{10}$ fusible à 73° et la pachyrizide $C^{30}H^{24}O^{10}$ fusible à 81° sont solubles dans l'éther et dans les alcalis.

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

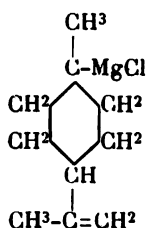
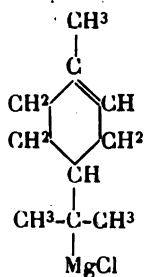
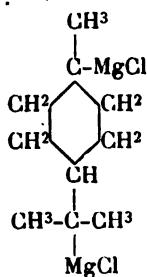
EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 JUILLET 1907.

Présidence de M. SEYEWETZ.

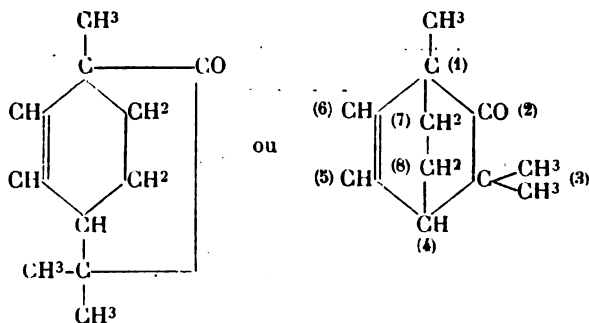
MM. Ph. BARBIER et V. GRIGNARD ont étudié l'action du magnésium sur le dichlorhydrate de dipentène. Ils ont obtenu, à côté d'une notable proportion de terpadiène régénéré, un dimagnésien et deux monomagnésiens qui doivent répondre aux formules suivantes :



L'action du gaz carbonique sur ce mélange conduit donc à un acide bibasique, l'acide menthane dicarbonique-1-8, et à deux acides monobasiques incomplets, isomères. Le premier a été seul étudié jusqu'à présent; il se sépare des autres par agitation du mélange avec le bicarbonate de soude qui le dissout immédiatement et il se présente sous les deux formes stéréoisomères prévues : la forme *cis*, la plus abondante, fusible à 192° (non corr.) et la forme *cis-trans*, plus soluble dans l'eau et fusible à 174-175° (non corr.).

Par chauffage avec l'anhydride acétique, l'acide menthane dicarbonique donne une anhydride fusible en tube scellé à 145-148°.

En distillant celui-ci à la pression ordinaire, suivant les indications de M. Blanc, il y a en même temps élimination de CO^2 et de H^2 et l'on obtient une cétone $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}$, liquide assez mobile, d'odeur fortement camphrée, bouillant à $93-95^\circ$ sous 13 mm. ($d_0 = 0,9886$, $d_{12,9}^{14} = 0,9783$, $n_D = 1,49018$). Son oxime fond à $150-151^\circ$. D'après son mode d'obtention, elle répond vraisemblablement à la formule :



et les auteurs proposent de la dénommer : triméthyl-1.3.3 bicyclo-1.7.8.4-hexénone-5.2.

M. GRIGNARD communique les premiers résultats d'un travail entrepris par un de ses élèves, M. Gry, qui étudie l'action des combinaisons organomagnésiennes sur l'éthylidène-acétone. M. Gry a préparé par la méthode habituelle les alcools tertiaires incomplets suivants, non distillables sans décomposition, à la pression ordinaire :

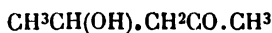
Le méthyl-4 penténol-2.4 de Pawlowski qui bout à $79-80^\circ$ sous 145 mm. ($d_0 = 0,8514$, $d_{20}^{14} = 0,8347$, $n_D = 1,4302$);

Le méthyl-4 hexénol-2.4 bouillant à $72-73^\circ$ sous 60 mm. ($d_0 = 0,8471$, $d_{12,5}^{14} = 0,8360$, $n_D = 1,4268$);

Le diméthyl-4-6-hepténol-2-4 bouillant à $68-69^\circ$ sous 17 mm. ($d_0 = 0,8405$, $d_{15}^{14} = 0,8281$, $n_D = 1,4285$);

Le diméthyl-4.7-octénol-2-4 qui bout à $87-88^\circ$ sous 18 mm. ($d_0 = 0,8442$, $d_{14,5}^{14} = 0,8330$, $n_D = 1,4368$).

M. Gry se réserve de poursuivre ces recherches, et d'étudier en particulier les hydrocarbures diéthyléniques qui peuvent résulter de la déshydratation de ces alcools, ainsi que l'action des combinaisons organomagnésiennes sur le céto



qui constitue la première phase de la préparation de l'éthylidène-acétone.

M. MOREL expose les *Résultats négatifs de ses essais pour caractériser l'acide glucuronique dans le sang de chien* :

But du travail. — M M. Lépine et Boulud (1) admettent comme démontré que les substances lévogyres de l'extrait de sang de chien déféqué sont des conjugués glucuroniques.

M. Morel ayant constaté que la réaction de Tollens (technique de Grund) (2) est négative avec le sang de chien, considère que la présence de l'acide glucuronique dans le sang de chien demande, avant d'être admise, à être établie sur des preuves qui n'ont pas encore été fournies : (la réaction à l'orcine, celle de la phloroglucine sur l'extrait déféqué de sang et surtout la préparation de p. bromophénylhydrazone insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans le mélange alcoolpyridine avec $\alpha_p = -369^\circ$).

Peut-on arriver à fournir ces preuves ?

Technique. — M. Morel a fait six tentatives, chacune sur le sang d'un chien. Les animaux dont les quatre premiers étaient au régime pain-viande, dont le cinquième était au jeûne depuis huit jours, dont le sixième était au régime viande de cheval depuis huit jours, ont donné comme quantité de sang : 1050, 830, 1240, 1030, 570 et 530 gr.

Le sang était immédiatement déféqué : pour les trois premiers on a employé la méthode d'Abele à l'acétate de zinc et l'alcool, pour les trois derniers la méthode de Lépine et Boulud à l'acétate mercurique. L'excès de déféquant était soigneusement éliminé suivant les techniques classiques, puis les liqueurs, très légèrement acidifiées par l'acide acétique, étaient concentrées au 1/10 du volume primitif de sang, par évaporation dans le vide au B-M.

Le résidu était divisé en trois parts.

Les deux premières comprenant chacune 1/5 de volume étaient destinées à la recherche des réactions de l'orcine et de la phloroglucine suivant les techniques de Bial (3) et de Tollens (4).

La troisième comprenant les 2/5 était hydrolysée par chauffe de deux heures en bouteille fermée avec 1 0/0 de SO^4H^2 à $+110^\circ$, puis SO^4H^2 était saturé exactement par le carbonate de soude; la liqueur était ensuite acidifiée par l'acide acétique et concentrée au B-M jusqu'à commencement de cristallisation des sels, puis

(1) LÉPINE et BOULUD. *Journ. Physiolog. et Patholog. générale*, 1905, p. 775.

(2) GRUND. *Zeitschrift für physiol. Chemie*.

(3) BIAL. *Bioch.* t. 1, p. 664.

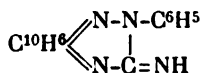
(4) TOLLENS. *D. ch. G.*, t. 29, p. 1202.

traité par l'acétate de p.-bromophénylhydrazine suivant la technique (1) de Neuberg et Mayer.

Résultats. — En aucun de ces six cas, les réactions de l'orcine ou de la phloroglucine n'ont été positives (aucune bande caractéristique du spectre des matières colorantes formées). Dans tous les cas, il s'est formé un abondant précipité de p.-bromophénylhydrazone; mais celle-ci a toujours été parfaitement soluble dans l'alcool absolu froid, et en solution dans le mélange alcool + pyridine, elle n'a jamais montré de pouvoir rotatoire lévogyre.

Vérification. — M. Morel s'est assuré en effectuant les mêmes manipulations sur une urine contenant de l'acide glucuronique et examinée avec M. Hervieux, dont on connaît toute la compétence sur ces questions, que les réactions ci-dessus permettent bien de reconnaître des quantités très faibles d'acide glucuronique.

M. PIERRON a constaté que la β -naphtylcyananamide peut se copuler avec le diazobenzène, en donnant un corps stable, bien que la position para sur le noyau par rapport au groupe fonctionnel, n'y soit pas libre. Le résidu azoïque se fixe sur la position α voisine, en donnant un composé qui n'est plus ni un azoïque, ni une cyanamide, et dont la formule semble être :



Imido β -naphtylphénylcétotriazine
ou imidocarbonylbenzénazo- β -naphtylamine.

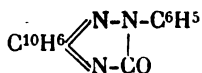
Il se précipite directement par mélange du chlorure de diazobenzène avec la solution potassique de la β -naphtylcyananamide. On le purifie en le dissolvant d'abord dans l'acide chlorhydrique dilué et évaporant presque à sec de manière à faire cristalliser le chlorhydrate formé; puis on met celui-ci en solution alcoolique concentrée et le précipite par l'éther. Le sel déposé est ensuite dissous dans une assez grande quantité d'eau et précipité par de l'ammoniaque très diluée.

La base se dépose en petites aiguilles violacées feutrées, devenant plus claires et plus brunes par dessiccation, mais ne perdant leurs dernières traces d'eau que vers 105° ; elles perdent de l'ammoniaque dès que la température s'élève à 110° . Ce corps fond vers 160° en se décomposant; il est assez soluble dans l'alcool mais peu dans l'éther ou le benzène et surtout dans l'eau.

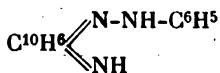
(1) MAYER et NEUBERG. *Zeit. f. physiol. Chemie*, t. 29, p. 256.

Ses propriétés s'accordent avec la structure supposée : c'est une base. Il en a été isolé un chlorhydrate et un bichromate, jaunes tous deux ; elle ne manifeste aucune propriété acide, et reste insoluble dans les alcalis.

Peu sensible à l'action hydratante des acides, elle doit être bouillie pendant quatre ou cinq heures avec l'acide acétique cristallisable légèrement mouillé, pour être transformée ; elle lui cède de l'ammoniaque et se convertit en β -naphtylphénylcétotriazine de Busch, fusible à 255-257°.



C'est ce même corps que produit l'action de la potasse alcoolique à 4 ou 5 0/0 bouillante, mais avec beaucoup plus de rapidité ; l'hydratation est complète ici en une heure. Si on l'opère avec un alcali plus concentré ou prolonge le contact, on trouve aussi une certaine quantité de benzénazo β naphtylamine fusible à 94°



provenant d'une destruction de la cétotriazine elle-même.

Le chlorure de benzoyle à froid, en présence d'alcali, opère la même dégradation et donne seulement de la phényl- β -naphtylcétotriazine, fait qu'on peut rapprocher de l'action de ce chlorure sur la guanidine, dont il enlève pareillement l'azote imide.

Les oxydants, même énergiques, mélange chromosulfurique, permanganate, eau oxygénée, sont sans action ; les réducteurs aussi ; du moins, ils ne modifient la base que d'une façon superficielle ; si l'on en traite la solution alcoolique chlorhydrique à chaud par le chlorure stanneux ou le zinc métallique, elle est en effet sensiblement décolorée, indice probable d'une réduction partielle, et les précipités qu'elle fournit par les alcalis sont alors moins teintés ; mais si après avoir séparé le métal à l'état de sulfure, on abandonne simplement le liquide quelque temps au contact de l'air, on y retrouve la base intacte et identique à elle-même. Cette stabilité à l'égard des réducteurs la différencie d'avec les azoïques.

Elle a été reproduite au départ de la benzénazo- β -naphtylaminé par l'action du bromure de cyanogène sur la solution alcoolique de cette dernière en présence d'un bicarbonate alcalin.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 158. — Contribution à l'étude de l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine; par M. G. PRUNIER.

Considérations théoriques et pratiques sur le glycérophosphate de chaux et sur quelques autres glycérophosphates métalliques nouveaux.

Se reportant aux travaux de Berthelot et Péan de St-Gilles sur l'éthérification par les acides organiques, puis à ceux plus récents de M. Villiers sur l'éthérification par les hydracides, l'auteur signale l'intérêt qu'il y avait à vérifier les lois déjà admises, en suivant dans toutes ses phases l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine.

Bien que déjà relativement étudié par MM. Adrian et Trillat, Imbert et Astruc, puis plus amplement par M. Pierre Carré, il n'avait pas été produit de travail d'ensemble sur ce point spécial. M. G. Prunier fait, aujourd'hui, connaître les résultats obtenus, et la marche suivie par lui pour arriver au but. Il a effectué un certain nombre d'éthérifications en utilisant, soit l'acide phosphorique à 85 0/0 de PO^4H^3 et la glycérine à 30° B, soit l'acide phosphorique à 60 0/0 de PO^4H^3 , et la glycérine à 28°; en partant de mélanges équipondéraux de glycérine et d'acide, et comparativement il a chauffé ces mélanges sous la pression atmosphérique et sous pression réduite, et aux diverses températures de 110, 130 et 150°. Les éthérifications obtenues au moyen d'un appareil spécial qui lui permettait d'opérer simultanément sous la pression atmosphérique et sous pression réduite, tout en ayant constamment une température fixe, ont été analysées toutes les heures pendant les 12 premières heures, puis de 12 en 12 heures jusqu'à rétrogradation définitive.

Tous ces résultats se trouvent condensés dans 24 tableaux et sont rendus plus palpables au moyen de graphiques, dans lesquels la ligne des abscisses indique la durée des opérations et celles des ordonnées le pourcentage des différents éthers. Nous ne pouvons qu'y renvoyer le lecteur.

Ce qui en ressort, c'est que les conditions physiques, c'est-à-dire le degré de concentration des corps mis en présence, la température et enfin la durée des opérations, ont une influence prépondérante sur la marche de l'éthérification. En effet, il faut tout d'abord faciliter l'élimination de l'eau du champ de la réaction au fur et à mesure de sa formation, ce qu'on obtient soit par l'emploi du vide (limite d'éthérification 80 0/0), soit aussi bien par le développement des surfaces d'évaporation (limite d'éthérification 76 0/0).

En serait-il mieux avec des corps anhydres? Bien que le degré de concentration des corps mis en présence exerce certainement une influence, il est inutile d'y avoir recours. Ainsi, sous pression réduite, pour l'acide à 60 0/0 de PO_4H_3 , la limite d'éthérification est presque la même aux trois températures de 110°, 130° et 150°, 80 0/0 à 110°, 78.7 0/0 à 130° et 79.9 0/0 à 150°. Et il en est de même, dans les mêmes conditions, pour l'acide phosphorique à 85 0/0; la limitation d'éthérification se rapproche, elle aussi, de 80 0/0. Ce qui varie, par exemple, c'est la vitesse d'éthérification; à 110° la limite n'est atteinte qu'après 24 heures de chauffage, tandis qu'elle est acquise au bout de 12 heures à 130° et de 8 heures à 150°.

Cette vitesse est également accrue, avec l'élévation de la température, lorsqu'on opère sous la pression atmosphérique, soit avec l'acide à 85 0/0 soit avec l'acide à 60 0/0, mais les limites d'éthérification diminuent; à 110°, en partant d'acide à 85 0/0 et de glycérine à 30° B la quantité de produits éthérifiés a été de 75,8 0/0, tandis qu'à 130° on a obtenu seulement 60,9 0/0 et à 150° 49,4 0/0.

De même avec l'acide à 60 0/0 et la glycérine à 28° B, le maximum à 110° a été de 78 0/0; à 130° de 66,4 0/0 et à 150° de 61,9 0/0.

Il en ressort qu'à l'air libre, il faudra s'en tenir à la température de 110° et qu'on aura avantage à utiliser de l'acide phosphorique à 60 0/0 et de la glycérine à 28° B.

Ces points acquis, l'auteur examine la proportion des divers éthers qui prennent naissance pendant la réaction, éthers qui, comme l'a démontré M. Carré, sont au nombre de trois : un monoéter, un diéter et un triéter. Il fait ressortir que le diéter prédomine dans les éthérifications rapides, c'est-à-dire lorsque la température est élevée et que la pression est réduite ou le développement des surfaces d'évaporation considérable pour faciliter l'élimination de l'eau; tandis que le monoéter prend naissance

dans les éthérifications lentes, proportionnellement à la rétrogradation du diéthyl. Quant au triéthyl, il apparaît surtout dans les éthérifications à température très élevée; la proportion de diéthyl diminuant au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de triéthyl.

M. G. Prunier part de là pour donner un procédé industriel de préparation du glycérophosphate de chaux, procédé qui est un perfectionnement de celui qu'il avait fait connaître en 1894. Puis il détaille les essais qu'il a tentés pour séparer le mono et le diéthyl, essais encore infructueux. Il termine, enfin, par le mode de préparation et la description de deux nouveaux sels, le glycérophosphate mercurieux et le glycérophosphate mercurique.

**N° 159. — Sur le phénomène de coloration du pain bis ;
par MM. Gabriel BERTRAND et W. MUTERMILCH.**

En reprenant l'étude de la coloration du pain bis au point où les recherches de Mège-Mouriès l'avaient amenée, Boutroux a fourni la preuve qu'il ne s'agissait pas d'un phénomène microbien, mais d'un phénomène diastasique. Selon lui, le brunissement a lieu au contact de l'air par l'action d'une oxydase, identique à celle de l'arbre à laque, sur une substance de nature indéterminée contenue, elle aussi, dans le son du froment.

Complétant ces recherches, nous avons établi, à notre tour, que l'oxydase du son était, non pas la laccase, mais une tyrosinase très résistante à la chaleur, une thermostabiltyrosinase (1).

Aujourd'hui, nous allons pénétrer plus loin dans le phénomène et montrer que la coloration du pain bis résulte de deux actions diastasiques différentes, la première élaborant, en quelque sorte, la substance qui est oxydée dans la seconde.

Les expériences suivantes montrent d'abord que, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, la macération aqueuse de son ne renferme ni tyrosine, ni substance analogue colorable par la tyrosinase.

On fait macérer pendant quelques heures une partie de son de froment avec quatre à cinq parties d'eau, puis on sépare le liquide à la presse, on le filtre à la bougie Chamberland et on l'introduit dans des tubes à essais stérilisés, munis d'un tampon d'ouate. Les tubes sont ensuite chauffés dans un bain-marie bouillant

(1) Bull. Soc. chim., 1907.

pendant cinq minutes, pour détruire toutes les diastases en dissolution.

Si on ajoute alors, après refroidissement, un peu de tyrosinase, ils se conservent sans prendre aucune coloration.

Nous nous sommes servi de deux sortes de tyrosinase. La première provenait du son ; on l'a obtenue comme il a été décrit dans notre publication antérieure ; après l'avoir dissoute dans l'eau, on l'a portée à la température de $+75^{\circ}$ et passée à travers une bougie de porcelaine. La seconde a été extraite par la glycérine d'un champignon particulièrement riche : *Russula Queletii* Fr. Au moment du besoin, l'extrait glycéринé (1) a été dilué avec un peu d'eau et filtré à la bougie.

La substance, qui, dans la macération aqueuse de son, se colore à l'air sous l'influence de la tyrosinase, est produite, au cours d'une transformation antérieure, par une autre diastase.

Pour le démontrer, on introduit la macération aqueuse du son, après son passage au filtre de porcelaine, dans des tubes stérilisés d'une forme spéciale, permettant l'extraction des gaz à la trompe à mercure. Afin de favoriser le départ de l'air dissous, on maintient le liquide des tubes quelques minutes à l'ébullition, pendant le vide, en chauffant très doucement ; enfin, lorsque l'extraction est complète, on scelle à la lampe.

Une partie des tubes est alors chauffée cinq minutes dans un bain-marie bouillant ; elle est destinée à servir de témoin. On la place ensuite, avec le reste des tubes, dans une étuve à $+35^{\circ}$. Après un certain temps, variable de quelques jours à plusieurs semaines, on procède à l'examen comparatif des tubes. Ceux qui n'avaient pas été chauffés sont maintenus cinq minutes vers 100° . Ils ne diffèrent plus alors des tubes témoins qu'en ce que les diastases — sauf la tyrosinase (2) — ont pu y exercer leur action.

En ouvrant les tubes, on constate : 1° qu'il n'y a de coloration, au seul contact de l'air, dans aucun des liquides ; 2° qu'après avoir ajouté de la tyrosinase (soit du son, soit des champignons), le liquide des tubes témoins reste sans changement, tandis que celui des autres prend très vite une coloration rose, devenant rouge cerise, puis brun foncé.

(1) Pour préparer cet extrait, on débarrasse le champignon de son épiderme coloré, on le coupe en petits morceaux et on le met dans un flacon avec deux fois son poids de glycérine à 30° B. On agite de temps en temps, les premiers jours, et on conserve dans une armoire, à l'abri de la lumière.

(2) Et aussi la peroxydiastase, puisqu'il n'y a pas de peroxyde d'hydrogène.

Comme on ne peut savoir d'avance le temps qu'il est nécessaire de laisser les tubes à l'étuve, il faut opérer par tâtonnements. C'est pourquoi on a préparé une série de tubes chauffés et non chauffés. De temps en temps, on examine un couple de ces tubes. Quand l'expérience est réussie, on obtient une coloration rapide et intense par la tyrosinase.

Ainsi, le brunissement de l'extrait de son résulte bien de deux actions diastasiques successives : la première met en liberté un chromogène incolore ayant les caractères essentiels de la tyrosine ; la seconde fixe l'oxygène atmosphérique sur ce chromogène et donne finalement un produit brun noir.

Quelle est la nouvelle substance diastasique, celle qui agit dans la première phase du phénomène ? D'après nos expériences, c'est une protéase : elle hydrolyse, avec production de tyrosine, non seulement les matières protéiques du son et celles du gluten, mais encore la caséine du lait de vache. On sait que ces diverses matières protéiques sont parmi les plus riches en tyrosine.

La protéase du son de froment, que l'on pourrait appeler *gluténase*, est inactive en milieu alcalin ; elle agit en milieu neutre et, beaucoup mieux encore, en milieu acide. Les acides organiques (acétique, oxalique) et les acides minéraux (chlorhydrique) peuvent servir à activer son pouvoir digestif. C'est ainsi que, dans une solution renfermant 2 millièmes d'acide chlorhydrique, nous avons obtenu en quelques jours une production de tyrosine qui, pour être aussi manifeste en milieu neutre, exigeait deux semaines (1).

Voici comment nous nous sommes assurés de la mise en liberté de la tyrosine par l'action de la gluténase sur les matières protéiques :

Une petite quantité de ces matières, environ 1/2 gr., était introduite avec quelques centimètres cubes d'eau dans un tube simplement bouché avec un tampon d'ouate. Après stérilisation à l'autoclave, à $+115^{\circ}$, et refroidissement, on ajoutait un peu de solution préparée avec le précipité diastasique du son et filtrée à la bougie Chamberland. On procédait aussitôt à l'extraction totale de l'air, libre ou dissous, à l'aide de la trompe à mercure, et l'on scellait le tube. La digestion était ensuite obtenue par un séjour plus ou moins prolongé à l'étuve, vers $+35^{\circ}$. Lorsqu'on la jugeait suffisante, on plongeait le tube dans un bain-marie bouillant, pen-

(1) Comme les acides gênent l'action de la tyrosinase, il faut neutraliser aussi exactement que possible avant d'ajouter cette substance.

dant cinq minutes; on le laissait refroidir, puis on l'ouvrait pour essayer sur son contenu l'action de la tyrosinase. Lorsque la digestion avait été suffisamment prolongée, on obtenait la série caractéristique des colorations.

La tyrosinase étant très sensible à l'action des acides — et aussi des alcalis — il faut neutraliser les liquides avec le plus grand soin avant d'y ajouter le ferment soluble. On termine en produisant une infime acidité acétique.

Les matières protéiques du son qui ont servi dans ces expériences ont été obtenues en même temps que le précipité diastasique, par l'action de l'alcool sur la macération aqueuse du son. Comme le contact de l'alcool les a coagulées, elles restent insolubles lorsqu'on reprend le précipité par l'eau pour en extraire les diastases. En raison de leur état, il faut une quinzaine de jours pour en obtenir une digestion notable avec la gluténase; la caséine du lait de vache est digérée beaucoup plus rapidement.

La double réaction diastasique qui détermine la coloration du pain bis ne représente pas un phénomène isolé; elle est le type de toute une série de transformations qu'il y a lieu de supposer analogues, parmi lesquelles il faut citer les *mélanoses* animales étudiées chez plusieurs insectes, chez la seiche, chez le cheval atteint de certaines tumeurs, par Biedermann, par von Fürth et Schneider, par Przibram et surtout par Gessard. Dans aucun de ces exemples, on n'avait déterminé le mode de production du chromogène; on avait seulement démontré l'intervention d'une tyrosinase, reconnu dans quelques-uns la présence de la tyrosine.

L'étude de la coloration du pain bis permet d'interpréter d'une manière plus complète et plus précise les diverses mélanoses.

N° 160. — Sur le philothion; par M. J. de REY-PAILHADE.

J'ai eu l'occasion d'examiner des œufs de canard pondus depuis peu. Le blanc a une réaction plus alcaline que celui de poule. Le blanc, broyé avec du soufre et chauffé à 40-45°, fournit très peu d'hydrogène sulfuré.

Quand on étend d'eau, puis qu'on acidifie légèrement, on obtient une liqueur donnant un coagulum quand on la porte à l'ébullition. Ce coagulum, essayé avec le soufre à la manière ordinaire, donne peu d'hydrogène sulfuré.

L'œuf de canard ne peut donc être employé comme l'œuf de poule pour servir de source naturelle de philothion.

J'ai déjà montré à la Société chimique que l'oxydase artificielle

de M. Trillat, oxyde le philothion d'œuf de poule dans un milieu alcalin.

Le tissu musculaire renfermant simultanément des ferments d'oxydation et du philothion, il fallait examiner leur action réciproque.

Divers auteurs ayant prouvé que l'iodure de potassium dissout les ferments organiques d'oxydation, j'ai eu l'idée de rechercher si ces ferments dissous à la faveur de l'iodure de potassium n'agiraient pas sur le philothion que j'ai démontré être un hydrure d'albumine,

J'ai d'abord constaté la solubilité de la laccase dans l'iodure de potassium en opérant avec des feuilles de lyciet d'Europe. On conserve pendant plusieurs jours des jeunes tiges de ce végétal, en plongeant dans l'eau la base de la tige; les matières réductrices se consomment en partie et on trouve dans la feuille beaucoup de laccase bleuisant instantanément la teinture de gayac. On pile les feuilles dans un peu d'eau chargée d'iodure de potassium et on filtre. On obtient un filtrat limpide, un peu vert, contenant de la laccase,

Il est probable que l'iodure de potassium dissout la plupart des ferments d'oxydation connus ou encore inconnus.

On hache finement 200 gr. de muscle de dindon récemment sacrifié; on lave à l'eau froide pendant une heure pour enlever tout le sang, puis on traite par 1000 gr. d'eau contenant 20 gr. d'iodure de potassium et 15 gr. de fluorure de sodium.

On agite à l'air pendant 1 jour à la température du laboratoire. On a une liqueur visqueuse, un peu alcaline.

On en prélève 150 gr. pour un essai; on acidifie un peu avec de l'acide acétique. La liqueur se partage en deux parties: l'une en masse gélatineuse tombe au fond et, dessus, il y a un liquide limpide, on le filtre, on le coagule par la chaleur. Le coagulum essayé avec le soufre donne beaucoup d'hydrogène sulfuré, ce qui indique l'existence d'hydrure d'albumine ou philothion dans la liqueur.

Chaufions maintenant pendant 5 heures (20 centièmes de jour environ) au bain-marie à 40-45° la liqueur visqueuse primitive, en agitant à l'air. Un essai montre que l'albumine soluble existe toujours, mais qu'elle a perdu son hydrogène philothionique.

Comment interpréter le résultat de cette expérience?

On peut faire deux hypothèses principales:

1° L'hydrogène philothionique a été oxydé par un ferment d'oxydation;

2° L'hydrogène du philothion s'est porté sur une matière facilement hydrogénable.

La nature essentiellement oxydable des tissus animaux me fait croire surtout à l'oxydation, surtout après ma démonstration expérimentale de l'oxydation du philothion par l'oxydase artificielle de M. Trillat.

Avant que ce point soit définitivement éclairci, on peut tirer de ces expériences une conséquence importante.

L'albumine, soluble dans l'eau, du torrent circulatoire n'a pas d'hydrogène philothionique, tandis que l'albumine soluble du muscle est, au contraire, hydrogénée, cela prouve que la cellule vivante possède la propriété d'hydrogéner, par synthèse, le noyau albuminoïque, d'une part; l'expérience décrite démontre que les substances constitutives du tissu musculaire, en réagissant les unes sur les autres, ramènent par régression le philothion à l'état d'albumine simple, d'autre part.

Le noyau albuminoïque subit donc des alternatives d'hydrogénation et de déshydrogénation, comme le fait sans doute le nickel dans les expériences de MM. Sabatier et Senderens.

Je conclus donc que le philothion, dans des conditions que je ne puis pas encore préciser, remplit un rôle de ferment d'hydrogénation.

Il est juste de rappeler que M. Hefster avait déjà observé la disparition de la réaction du soufre, dans un mélange de foie réduit en pulpe, conservé dans de l'eau chargée de 2 0/0 de fluorure de sodium.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur la matière colorante du plasma de cheval; Albert RANC (*C. R. Soc. biol.*, t. 62, p. 496; 16.3.1907). — M. Ranc avait précédemment établi la présence de bilirubine dans le plasma de sang de cheval, et attribué à ce pigment la coloration de ce plasma, au moins pour une part.

Dans cette note il établit que le plasma sanguin de cheval ne contient pas de pigment autre que la bilirubine. ARTHUS.

Absence de l'hématine et de la biliverdine chez actinia equina; Jules COTTE (*C. R. Soc. biol.* t. 62, p. 552; 19.3.1907). — Mac Munn a décrit chez l'*actinia equina* deux matières colo-

rantes, l'une rouge qu'il assimile à l'hématine, l'autre verte qu'il assimile à la biliverdine. M. J. Cotte montre que ces assimilations sont inexactes ; les individus rouges doivent leur coloration à un pigment de nature lipochromique ; les individus bruns la doivent à un mélange de ce lipochrome et d'un pigment vert, ce dernier différenciant de la biliverdine par ses solubilités et par les colorations qu'il fournit par action de l'acide azotique.

ARTHUS.

Sur la caractérisation de l'acétone ; Ch. PORCHER et Ch. HERVIEUX (*C. R. Soc. biol.*, t. 62, p. 652 ; 20.4.1907). — Les réactions employées pour caractériser l'acétone dans les liquides de l'organisme peuvent se ranger en 2 groupes ; les uns sont de simples réactions de coloration et par suite sont loin d'être caractéristiques ; les autres sont des réactions conduisant à la production du corps qu'on peut facilement caractériser. Parmi ces dernières, les auteurs retiennent les deux suivantes qui caractérisent le groupement cétonique, et par suite dans l'organisme la propanone qui est le seul corps cétonique qu'on y ait signalé : ce sont la réaction avec la paranitrophénylhydrazine donnant le dérivé nitrohydrazonique correspondant et la réaction de Penzoldt conduisant à la production d'indigotine.

Pour pratiquer cette dernière réaction, les auteurs recommandent de procéder comme suit. A quelques centimètres cubes de la liqueur acétonique on ajoute quelques cristaux d'aldéhyde benzoïque orthonitrée, puis on alcalinise franchement par 4 ou 5 gouttes de lessive de soude au quart. On chauffe légèrement. En présence d'acétone le liquide jaunit fortement, puis verdit et bleuit par formation d'indigotine qu'on dissout dans le chloroforme lequel se colore en bleu. Cette réaction n'est sensible qu'à 1/250^e d'acétone ; aussi convient-il avant de la pratiquer de rassembler l'acétone par une distillation convenablement instituée.

ARTHUS.

Existence de la présure chez les invertébrés (aphrodite aculeata) ; J. SELLIER (*C. R. Soc. biol.*, t. 62, p. 693 ; 9.4.1907). — En examinant au point de vue de sa constitution diastasique le liquide brun foncé qui gorge les nombreux cœcums appendus au tube digestif de l'annélide aphrodite aculeata, l'auteur a pu y manifester la présence d'une diastase caséifiant le lait, à côté des diastases protéolytiques qu'on y avait précédemment décrites.

ARTHUS.

BIBLIOGRAPHIE

Le celluloid, camphre, cellulose, nitrocellulose, celluloid, par **Fr. BÖCKMANN**, ouvrage traduit de l'allemand et augmenté d'un chapitre sur **La soie artificielle**, par **Gustave KLOTZ**, ingénieur chimiste. In-8° de 126 pages, avec 53 fig. Broché, 4 fr. 50; cartonné, 5 fr. 50. H. DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VI°.

Le celluloid fut inventé par Hyatt. Au début de l'emploi de ce corps, on exagéra ses dangers. La présence de nitrocellulose dans sa composition contribua pour beaucoup à lui aliéner le public.

M. Fr. Böckmann a cru utile de traiter à fond la question du celluloid, afin de faire apprécier ce dernier à sa juste valeur. Après une étude sur le camphre, l'auteur s'est attaché à donner des détails sur les nitrocelluloses. Le lecteur pourra ainsi se familiariser avec ces produits et se faire une idée exacte de leurs propriétés explosibles. Les applications du celluloid sont ensuite indiquées avec détails.

M. Gustave Klotz, en traduisant le travail de l'auteur allemand, a jugé utile d'y ajouter quelques nouvelles généralités sur la cellulose, ses dérivés nitrés et sur le camphre. Il a consacré quelques pages aux succédanés de ce dernier corps, leur emploi devenant de plus en plus grand.

On trouvera également, à la fin du volume, des données sur la soie artificielle. M. Klotz s'est occupé de la viscose et des éthers cellulosiques dont, parmi les dérivés de la cellulose, la fabrication est la plus nouvelle.

Traité et Répertoire général des applications de la chimie; par **Jules GARÇON**, Lauréat de la Soc. ind. de Mulhouse, de la Soc. d'encouragement pour l'Industrie nationale, de la Soc. ind. de Rouen. Ouvrage honoré du prix quinquennal de la Soc. ind. de Rouen. — Tome II : **Composés du carbone** (Chimie dite organique) **et métaux**. Grand in-8°. p. 41 à 78 et 753 à 1508. Prix 20 francs (17 fr. 50 pour les souscripteurs du tome I). Chez l'Auteur, 40 bis, rue Fabert, Paris, ou chez H. Dunod et E. Pinat, 49, quai des Grands-Augustins.

« L'auteur, Bibliothécaire de la Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nationale, et de la Soc. chimique de France, a condensé

d'une façon extraordinairement complète et heureuse les documents scientifiques et industriels les plus intéressants et les plus divers, les résultats des travaux et des recherches faits dans tous les pays. »... « Ouvrage remarquable par sa richesse en renseignements pratiques. » Ces deux appréciations portées au nom de la Soc. ind. de Rouen (M. O. Piequet, rapport au Comité de chimie, séance du 23 février 1906) et de la Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nationale (M. l'Ingénieur Ach. Livache, rapport au Comité des Arts Chimiques), exposent dans la perfection le caractère nouveau et utilitaire de l'œuvre. Son auteur est bien connu pour être le promoteur de la bibliographie industrielle proprement dite, en tant que spécialisée à une industrie donnée et visant avant tout l'intérêt pratique des techniciens. L'un de ses travaux bibliographiques a reçu de la Soc. ind. de Mulhouse la distinction si justement enviée du prix décennal Daniel Dollfus. C'est en remuant les milliers de volumes dont le dépouillement était nécessité par la mise en chantier de son œuvre bibliographique que M. Jules Garçon a conçu l'idée de son *Traité-Répertoire général des applications de la chimie*. Son objet est de signaler, pour chaque corps, en un style condensé, toutes les applications en les rattachant aux propriétés d'où elles dérivent, et d'exposer en détail les applications les plus importantes, ou les sujets d'actualité, tels la stérilisation des eaux par l'ozone, le mercerisage, l'épuisement des mines de charbon, l'utilisation des gaz de hauts fourneaux, la fabrication des camphres artificiels, l'utilisation des carbures et des alcools aux moteurs, l'emploi des matières colorantes en teinture et impression, les propriétés utilisables des composés aziniques et des azoïques, la préparation des fibres artificielles, etc.

Des indications courtes, mais multipliées, permettent de recourir au document original. L'auteur a donné, très justement, une large place aux brevets d'invention français et étrangers.

La terminaison de cette œuvre ne manquera pas de faire sensation; d'ailleurs, les possesseurs de la première partie, qui y trouvent journellement des renseignements utiles, réclamaient vivement cette seconde partie. Nous croyons qu'ils la trouveront encore plus remarquable.

(L'ouvrage sera envoyé en communication sur demande adressée à l'auteur.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 161. — Troisième étude sur les alliages de nickel et d'étain;
par M. E. VIGOUROUX.

Notre dernier mémoire paru dans le *Bulletin* du 5 mai 1907 (page 449 et suivantes) se terminait ainsi : « Bref, s'il n'est pas interdit d'estimer que les formules des corps susceptibles d'être rencontrés dans ces alliages ne représentent que des solutions solides, des eutectiques ou des mélanges isomorphes, il est du moins impossible d'admettre que ces fortes d'états soient le fait de la présence du nickel et de l'étain libres dans ces mêmes alliages. . . »

Cette considération s'applique aux résultats des présentes recherches qui portent sur les teneurs comprises entre 0 et 40 0/0.

Les préparations sont toujours effectuées à l'aide du four Schlöesing chauffant un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène et à l'intérieur duquel se trouve une nacelle en magnésie portant le mélange des deux métaux, le nickel étant en poudre et l'étain à l'état de grenaille assez fine. Dans les deux premiers essais, la masse à chauffer était comprimée en cylindre.

Un *premier essai* fournit un culot renfermant 9,01 0/0 d'étain, peu magnétique, peu susceptible d'être pilé; pour le fragmenter, il faut la lime; il présente une texture homogène et une sonorité très perceptible. L'acide chlorhydrique l'attaque complètement, dès qu'il est suffisamment concentré; de même, l'acide azotique commercial. Toutefois, sous l'action d'une solution à 1 0/0 de ce dernier, le nickel s'attaque surtout le premier et, dans le très faible résidu finalement recueilli, résidu altérable à l'air, la teneur en étain avait déjà atteint 34,19 0/0.

Un *second essai* donne un alliage titrant 22,74 0/0, de texture cristalline, peu magnétique, difficilement rayé par l'acier, facilement brisé à l'aide du mortier d'Abich; l'acide chlorhydrique

concentré le dissout aisément, l'acide azotique concentré laisse un résidu.

10 gr. environ, broyés puis traités par une solution d'acide azotique à 10 0/0, s'attaquent vivement d'abord avec dissolution d'une grande quantité de nickel et dépôt d'un corps cristallin, dense, accompagné d'acide métastannique et d'une matière noirâtre qui, par lévigation, s'enlèvent en partie. Après élimination du premier, par traitement rapide dans la potasse en solution chaude et concentrée en creuset d'argent, et de la matière noire par décantation, il reste 2 gr. à 3 gr. de très beaux cristaux de couleur claire tirant sur le brun, d'action nulle sur l'aiguille aimantée et titrant :

	I.	II.
Nickel 0/0.....	59.04	59.61
Étain 0/0.....	40.05	39.54
Total	99.09	99.15

Un *troisième essai* engendre un produit à 35,05 0/0, très cassant, se broyant facilement, faiblement magnétique. Une première attaque à l'acide d'une solution d'acide azotique à 15 0/0, suivie d'un traitement à la potasse, isole un corps dont la composition est donnée par I; une seconde attaque très prolongée de ce dernier, à l'aide de l'acide azotique à 10 0/0, également suivie d'un traitement à la potasse, amène l'apparition d'une matière encore bronzée, cristalline, non magnétique et présentant la composition II.

	I.	II.
Nickel 0/0.....	59.37	60.22
Étain 0/0.....	40.27	39.71
Total	99.64	99.93

Un *quatrième essai* forme un culot bien fondu, comme les précédents, cassant, sonore, peu magnétique, de couleur bronzée, particulièrement bien cristallisé, comme le montre sa cassure qui rappelle, du reste, celle du granit. Sa composition est de :

	I.	II.
Nickel 0/0.....	61.54	61.40
Étain 0/0.....	37.66	37.51
Total	99.20	90.91

11^{gr}.800 du culot broyé sont soumis à l'action de l'acide azotique à 10 0/0, en solution bouillante. L'attaque, moins vive que dans les cas précédents, entraîne encore le passage de nickel dans la liqueur et la formation d'un résidu métallique brun clair souillé d'un peu d'acide métastannique qu'on enlève par la potasse; on recommence cette série d'actions plusieurs fois, le résidu ayant été pilé. Lorsqu'il ne pèse plus que 5^{gr}.3, c'est-à-dire lorsqu'il a été réduit à peu près de moitié, son analyse donne les chiffres placés au-dessous de *a*. Une nouvelle action par l'acide azotique à 15 0/0, puis par la potasse, effectuée sur 5 gr. de ce résidu, ne laisse que 3^{gr}.2 de matière dont l'analyse donne les chiffres au-dessous de *b* et de *c*. Une dernière enfin, portant sur cette substance résiduelle, amène un résidu final renfermant les proportions indiquées au dessous de *d*. Tous ces chiffres montrent la constance de sa composition qui répond à Ni³Sn :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>	Calculé pour Ni ³ Sn.
Nickel 0/0.....	61.12	59.64	59.30	59.02	59.78
Étain 0/0.....	38.54	40.75	40.99	41.00	40.22
Total.....	96.66	100.39	100.29	100.02	100.00

Propriétés. — Ce corps présente généralement la couleur brun clair lorsqu'il est en poudre (cette dernière fonce à l'air, bien que lentement); les culots qui l'engendrent ont l'aspect d'autant plus bronzé que leur composition est plus voisine de sa formule; sa nuance diffère absolument de celle du corps NiSn étudié précédemment qui tire plutôt sur le gris d'acier. Il n'est pas magnétique, bien que les culots qui l'engendrent le soient, et est évidemment soluble dans le nickel. Sa densité à zéro égale 8,98, moyenne de trois déterminations. Sa densité calculée serait de 8,17.

Au rouge, il est attaqué par l'oxygène; par le chlore avec incandescence. L'acide chlorhydrique agit, dès la température ordinaire, même en solution étendue; à chaud, la dissolution peut y devenir complète. L'acide sulfurique produit un effet plus rapide; l'eau régale est encore plus énergique. L'acide azotique étendu et froid ne manifeste que peu d'action; chaud, il n'agit que légèrement; à l'état concentré et chaud, il fait apparaître de l'acide métastannique; toutefois c'est, parmi les acides usuels, celui auquel notre corps oppose le plus de résistance. La potasse en solution n'a pas d'action; en fusion, elle n'exerce que très lentement son effet corrosif.

En résumé : 1°. les alliages nickel étain renfermant jusqu'à 40 0/0 environ de ce dernier et qui sont magnétiques (bien que faiblement) finissent par abandonner, sous l'action de l'acide azotique et de la potasse, un corps non magnétique, répondant à la formule Ni^3Sn .

2° Au-dessous d'une teneur très voisine de 40 0/0, tous ceux que nous avons examinés influencent l'aiguille aimantée; au-dessus, leur effet nous a paru nul.

N° 162. — Quatrième étude sur les alliages de nickel et d'étain; par M. E. VIGOUROUX.

Le présent exposé résume ce qui a été constaté dans l'étude des alliages de nickel et d'étain lorsqu'ils comportent des teneurs comprises entre 40 et 57 0/0 du dernier métal.

Les préparations des différents lingots et leur méthode d'analyse sont celles qui ont été précédemment indiquées.

Un *premier essai* a fourni un culot renfermant :

Nickel 0/0.....	53.76
Étain 0/0.....	45.34
Total	99.10

Ce culot, bien fondu, présente des reflets légèrement bronzés dus vraisemblablement à la présence du composé Ni^3Sn déjà décrit. A l'aide d'une solution renfermant 25 0/0 d'acide chlorhydrique pur commercial, après l'avoir broyé au mortier d'Abich, on attaque ce corps assez aisément : l'action est vive en commençant et, dans la liqueur, il passe avec de l'étain une grande quantité de nickel. Le résidu ainsi abandonné, après nouvelle pulvérisation, est encore repris par la solution chlorhydrique à 25 0/0 à l'état bouillant. L'analyse de la substance non attaquée révèle les chiffres suivants :

	I.	II.
Nickel 0/0.....	52.15	53.05
Étain 0/0.....	48.77	47.89
Total	100.92	100.94

Enfin, trois nouvelles attaques dans les mêmes conditions et avec de l'acide chlorhydrique au même degré de concentration, fournissent respectivement les chiffres I après la première, II après la deuxième, III après la troisième :

	I.	II.	III.
Nickel 0/0	45.80	44.30	42.73
Étain 0/0	55.68	55.70 (diff.)	57.20
Total	101.48	100.00	99.93

Cette dernière effectuée, il ne restait plus que 0^{gr},195 de matière sur environ 8 gr., du corps primitif soumis à l'attaque.

Un *deuxième essai*, préparé comme précédemment, avec de l'étain grenailé et du nickel en poudre versé dans les interstices, donne, comme résultat, un corps titrant :

Nickel 0/0	47.96
Étain	52.91
Total	100.67

Ce lingot est sonore, cassant, très dur, difficilement rayé par l'acier, se brise en tombant sur le ciment et ne présente pas de cristaux facilement discernables; sa nuance est très légèrement bronzée, peut être encore en raison de la présence de Ni³Sn.

Les traitements à l'acide azotique ne modifient pas sensiblement sa composition. Sous l'action de l'acide chlorhydrique commercial en solution aqueuse en renfermant 5 0/0, le résidu obtenu, après une première attaque, amène les résultats fournis par I; après une seconde, très prolongée de façon qu'il ne reste que très peu de matière, ceux exprimés par II :

	I.	II.
Nickel 0/0	44.78	42.55
Étain 0/0	56.00	57.28
Total	100.78	99.83

Un *troisième essai* est également tenté, toujours dans les mêmes conditions, avec des proportions telles de nickel et d'étain que le culot fondu renferme environ 56 0/0 de ce dernier.

L'alliage obtenu présente une cassure métallique, brillante, grenue et privée du reflet bronzé remarqué dans les deux premiers échantillons. Il est très fragile, susceptible de s'effriter un peu entre les doigts et de tomber en poussière si l'on fait agir le mortier d'Abich. Une attaque effectuée à l'aide d'une solution aqueuse

renfermant 25 0/0 d'acide chlorhydrique du commerce, attaque qui se manifeste assez vive, abandonne une substance résiduelle, également en quantité très faible, dont la constitution est encore très voisine de celle des corps isolés précédemment.

En résumé, pour des teneurs en étain comprises entre 40 et 57 0/0, les bronzes à base de nickel nous ont finalement abandonné, par des traitements appropriés, des corps de composition identique répondant assez exactement à la formule Ni^3Sn^2 qui exige, en proportions centésimales: nickel, 42,85, étain 57,65. Nous nous proposons de vérifier, par des essais physiques, si cette formule répond réellement à celle d'un composé défini.

N° 163. — Méthode de synthèse des nitriles β -cétoniques non substitués ; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

Les nitriles acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ doivent donner régulièrement, par fixation d'eau sur la liaison acétylénique, les nitriles β -cétoniques $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CN}$. Nos essais d'hydratation par l'intermédiaire de l'acide sulfurique n'ont pas conduit à ce résultat ; le nitrile phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ nous a fourni ainsi la benzoylacétamide



la liaison acétylénique et la fonction nitrile ayant été l'une et l'autre attaquées. Avec les nitriles amylpropiolique $\text{C}^5\text{H}^{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ et hexylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$, nous avons obtenu les amides acétyléniques correspondantes



l'hydratation ayant porté sur la fonction nitrile [*Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 35, p. 526].

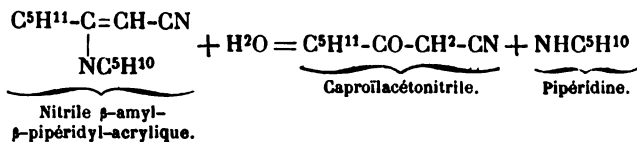
D'autre part, l'hydrolyse des produits de condensation des nitriles acétyléniques avec les alcools ou les phénols, tel le composé



est difficile, en général, à limiter à la formation du nitrile β -cétonique (*loc. cit.*, p. 531).

Nous avons pleinement réussi, par contre, en hydrolysant les produits de condensation des nitriles acétyléniques avec les amines, que nous avons fait connaître dernièrement : il y a régénéra-

tion de l'amine initiale et formation du nitrile β -cétonique correspondant :



Ce dédoublement est très facile à réaliser. Nous avons reconnu, après divers essais, qu'il s'effectuait au mieux par l'acide oxalique en solution étherée. Voici le mode opératoire général :

A une solution de nitrile acrylique β -substitué- β -amino-substitué (1 mol.) dans 2 parties d'éther ordinaire, on ajoute l'acide oxalique (1 mol.) dissous dans 8 parties d'éther additionné de un quart de son volume d'alcool à 95°. Il y a précipitation immédiate d'oxalate de la base. Après quelques heures de contact, on sépare le sel (quantité un peu inférieure au poids théorique). La liqueur filtrée ayant été ensuite évaporée jusqu'à réduction au quart de son volume, on agite le résidu avec de l'eau, qui s'empare de la petite quantité d'oxalate de la base restée en solution. On sépare par décantation la couche étherée, et, après lavage à l'eau, dessiccation sur le sulfate de soude anhydre et évaporation de l'éther, on obtient un résidu (huile ou cristaux) à peine coloré, constitué par le nitrile β -cétonique sensiblement pur.

Il ne se fait, dans cette opération, aucune réaction accessoire, et le rendement est voisin du rendement théorique.

Si nous rappelons, d'autre part, que nous avons effectué également, avec des rendements quantitatifs, la condensation des nitriles acétyléniques avec quelques amines primaires ou secondaires grasses (benzylamine, diéthylamine, pipéridine) [*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 35, p. 1179], on voit que nous sommes en possession d'une méthode régulière et excellente de passage des nitriles acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ aux nitriles β -cétoniques correspondants

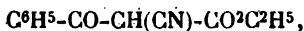


Les nitriles β -cétoniques non substitués $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CN}$ sont entièrement solubles dans la solution aqueuse d'alcalis caustiques et carbonatés, d'où les acides les reprécipitent immédiatement. Le caractère acide de ces composés tient évidemment à la présence du groupe CH_2 entre les deux résidus électro-négatifs CO et CN .

Leur solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une faible coloration rouge vineux.

Sous l'action des hydrazines et de l'hydroxylamine, ils fournissent des produits de condensation sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Nous devons ajouter que l'on connaissait, avant ces recherches, quelques autres nitriles β -cétoniques. La cyanacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2-CN$ a été obtenue pour la première fois par M. Haller en chauffant l'éther benzoylecyanacétique



avec de l'eau (*Bull. Soc. Chim.*, t. 45, p. 271).

La cyanacétone $CH^3-CO-CH^2-CN$ a été obtenue par E. Mathews et W. R. Hodgkinson en faisant agir le cyanure de potassium sur la monochloracétone (*D. Ch. G.*, t. 15, p. 2679) ; d'autre part, MM. Hanriot et Bouveault ont décrit un procédé d'obtention de nitriles β -cétoniques substitués à partir du propionitrile [*Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 4, p. 548].

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Caproïlacétonitrile. — $CH^3-(CH^2)^4-CO-CH^2-CN$.

Nous avons préparé ce produit en hydrolysant le nitrile β -amyl
 $C^5H^{11}-C=CH-CN$
 β -pipéridylacrylique $\begin{array}{c} | \\ NC^5H^{10} \end{array}$ par l'acide oxalique.

On dissout, d'une part, 18^{gr},80 de nitrile β -amino-substitué dans 40 cc. d'éther ordinaire ; d'autre part, on fait une solution avec 11^{gr},50 d'acide oxalique dans 80 cc. d'éther ordinaire additionné de 20 cc. d'alcool à 95°. On mélange les deux solutions : il se fait aussitôt un précipité abondant d'oxalate de pipéridine. Après 3 ou 4 heures de contact, on sépare ce sel par essorage ; on'en recueille 13 gr. (théorie 13^{gr},60). On distille ensuite les $\frac{3}{4}$ de la liqueur éthéro-alcoolique au bain-marie, puis, après refroidissement, le résidu est versé dans 60 cc. d'eau froide, qui s'empare d'un peu d'oxalate de pipéridine resté dissous à la faveur de l'alcool. On épuise à l'éther, on lave la solution éthérée à l'eau, on la décante, et on la dessèche sur du sulfate de soude anhydre. Par évaporation du solvant, on obtient 11^{gr},50 d'une huile à peine colorée qui, à la deuxième distillation, bout à 126-128° sous 14 mm.

Le caproïlacétonitrile forme un liquide incolore, à odeur assez agréable. Sa densité à 15° est 0,9414. Il est entièrement soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés, d'où il est reprécipité

par les acides. Sa solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge vineux faible. (Subst., 0^{gr},2990 ; H²O, 0^{gr},2600 ; CO², 0^{gr},7618 ; H 0/0, 9.66 ; C 0/0, 69.48. — Calculé : H 0/0, 9.35 ; C 0/0, 69.07. — Subst., 0^{gr},2335. — Azote humide 20^{cc},9 ; $t = 22^{\circ}$; H = 772 mm. ; $f = 19^{\text{mm}}$,6 ; N 0/0, 9.35. — Calculé : N 0/0, 10.07).

Heptylacylétionitrile. — $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^5\text{-CO-CH}_2\text{-CN}$.

Le nitrile β -hexyl β -pipéridyl-acrylique $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{-C=CH-CN}$ hydro-
 $\text{N-C}_5\text{H}_{10}$
 lysé par l'acide oxalique, nous a fourni l'heptylacylétionitrile.

Le mode opératoire est exactement le même que pour le caproïl-acétionitrile. En traitant 19 gr. de nitrile β -amino-substitué par la quantité théorique d'acide oxalique, nous avons obtenu 13^{gr},30 d'heptylacylétionitrile. Ce corps bout à 137-141° sous 15 mm.

Il arrive parfois que, dans la distillation, le corps se concrète subitement en une masse cornée, rougeâtre, qui constitue sans doute un produit de polymérisation.

L'heptylacylétionitrile se présente sous la forme d'un liquide incolore, à odeur agréable, entièrement soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés, d'où il est reprécipité par les acides. La densité à 15° est 0,9375 (Subst., 0^{gr},2532 ; H²O, 0^{gr},2305 ; CO², 0^{gr},8597 ; H 0/0, 10.11 ; C, 71.05. — Calculé : H 0/0, 9.80 ; C, 70.58. — Subst., 0^{gr},1907. — Azote humide, 15^{cc},2 ; $t = 21^{\circ}$; H = 772 mm. ; $f = 18^{\text{mm}}$,5 ; N 0/0, 9.18. — Calculé : N 0/0, 9.15].

Benzoylacylétionitrile (cyanacétophénone) $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CN}$.

Nous avons montré récemment que le nitrile phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-CN}$ s'unissait facilement à la benzylamine, à l'aniline, à la pipéridine, à la diéthylamine, en donnant des produits de condensation facilement hydrolysables, avec régénération de l'amine initiale et formation du nitrile β -cétonique correspondant [Ch. Moureu et I. Lazennec. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 35, p. 1179].

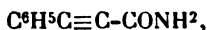
Ainsi, si l'on traite le nitrile β -phényl- β -benzylamino-acrylique $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C=CH-CN}$ par la quantité théorique d'acide oxalique en
 $\text{NH-CH}_2\text{-C}^6\text{H}_5$
 milieu éthéro-alcoolique, on obtient une quantité correspondante de cyanacétophénone.

Ce corps, après cristallisation dans l'eau, se présente en belles aiguilles blanches, qui fondent à 80°. Il a été obtenu pour la pre-

mière fois par M. Haller en chauffant l'éther benzoylcyanacétique $C^6H^5-CO-CH(CN)-CO^2C^2H^5$ avec de l'eau (*Bull. Soc. Chim.*, t. 45, p. 271).

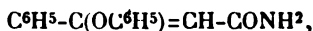
N° 164. — Méthode de synthèse des amides β -cétoniques non substituées par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENEC.

Les amides acétyléniques $R-C\equiv C-CONH^2$ doivent donner normalement, par fixation d'eau sur la liaison acétylénique, des amides β -cétoniques non substituées $R-CO-CH^2-CONH^2$. Nos essais d'hydratation par l'intermédiaire de l'acide sulfurique ont échoué dans la série grasse ; par contre, la phénylpropiolamide



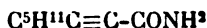
nous a fourni la benzoylacétamide $C^6H^5-CO-CH^2-CONH^2$ (*Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 35, p. 523).

D'autre part, l'hydrolyse des produits de condensation des amides acétyléniques avec les phénols, tel le composé



a toujours dépassé, dans nos expériences, la formation de l'amide β -cétonique, pour aboutir finalement à l'acétone de dédoublement correspondante (*loc. cit.* p. 539).

Nous sommes parvenus à hydrater régulièrement les amides acétyléniques en chauffant leur solution alcoolique avec une amine secondaire, au mieux avec de la pipéridine. Voici, par exemple, comment nous transformons l'amide amypropiolique



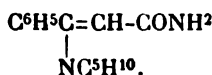
en caproïlacétamide $C^5H^{11}-CO-CH^2-CONH^2$:

On chauffe à reflux, pendant 4 heures, une solution de 4 gr. d'amide amypropiolique dans 30 gr. d'alcool à 95° en présence de 10 gouttes de pipéridine. Après évaporation du solvant, la masse cristalline résiduelle est lavée à l'éther, et purifiée par cristallisation dans l'eau. On obtient ainsi 3 gr. de caproïlacétamide pure.

Le même mode opératoire nous a fourni aisément l'heptyl-acétamide à partir de l'héxylpropiolamide. Dans le cas de la phénylpropiolamide, il est nécessaire, si l'on veut avoir de bons rendements, d'augmenter la proportion de pipéridine, et d'en employer 1 molécule pour 1 molécule d'amide acétylénique.

Nous devons nous demander par quel mécanisme s'opère l'hydra-

tation des amides acétyléniques sous l'action de la pipéridine. Il est naturel de penser que cette base doit former d'abord, avec l'amide acétylénique, un produit de condensation intermédiaire. En fait, nous sommes parvenus, dans le cas de l'amide phénylpropiolique $C^6H^5C \equiv C-CONH^2$, à préparer à l'état de pureté la combinaison

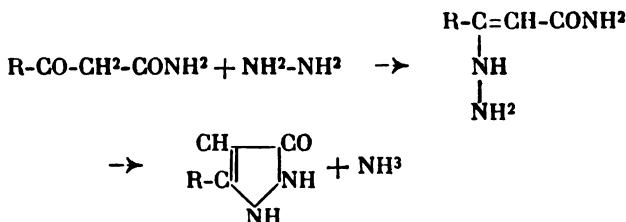


Elle fond à $135-136^\circ$, et, traitée par l'acide oxalique, en liqueur éthéro-alcoolique, elle donne nettement de l'oxalate de pipéridine et la benzoylacétamide $C^6H^5-CO-CH^2-CONH^2$.

Re marquons, d'autre part, que le rendement en amide β -cétonique est toujours très supérieur à celui qui correspondrait à la proportion de pipéridine mise en œuvre. Cette base agit donc comme catalyseur : elle forme avec l'amide acétylénique un composé intermédiaire, qui se dédouble au fur et à mesure par hydratation, en donnant l'amide β -cétonique, avec régénération de la pipéridine.

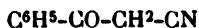
Les amides β -cétoniques $R-CO-CH^2-CONH^2$ sont peu solubles dans l'éther et facilement solubles dans l'eau chaude. Elles sont solubles dans les solutions aqueuses d'alcalis caustiques. Leur solution alcoolique produit avec le chlorure ferrique une coloration violet rouge intense.

Elles fournissent aisément, sous l'action de l'hydrate d'hydrazine, les pyrazolones correspondantes, avec mise en liberté d'ammoniaque, ce qui confirme leur constitution :

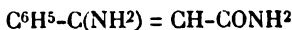


Nous devons ajouter que l'on connaissait, avant ces recherches, une amide β -cétonique non substituée.

La benzoylacétamide $C^6H^5-CO-CH^2-CONH^2$ avait déjà été obtenue par M. Obrégia (*Lieb. Ann. Ch.*, 266, 332) en traitant la cyanacétophénone



par l'acide sulfurique, et, plus récemment, par M. Guareschi, en décomposant par l'eau bouillante la β -aminocinnamide



(*R. Acad. d. Scienze di Torino*, 1904, t. 39).

De plus, Péters, d'une part, et Guareschi, de l'autre, ont préparé une série d'amides β -cétoniques substituées. Ainsi, la méthylacétylacétamide $\text{CH}^3\text{-CO-CH}(\text{CH}^3)\text{-CONH}^2$ et la benzylacétylacétamide $\text{CH}^3\text{-CO-CH}(\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^5)\text{-CONH}^2$ ont été obtenues en traitant les éthers-sels β -cétoniques correspondants par l'ammoniaque aqueuse, (Peters, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 257, p. 348; Guareschi, *R. Acad. d. Scienze di Torino*, 1904, t. 39). Nous mentionnerons également la diméthylpropionylacétamide $\text{C}^3\text{H}^5\text{-CO-C}(\text{CH}^3)_2\text{-CONH}^2$ obtenue par M. Bouveault [*Bull. Soc. Chim.*, (3) t. 4, p. 369].

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Caproïlacétamide $\text{CH}^3\text{-(CH}^2\text{)}^4\text{-CO-CH}^2\text{-CONH}^2$.

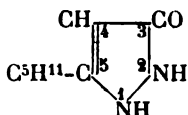
On dissout 4 gr. d'amylpropiolamide $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-C}\equiv\text{C-CONH}^2$ dans 30 cc. d'alcool à 95°; on ajoute à la solution 10 gouttes de pipéridine, et l'on chauffe le mélange à reflux pendant 8 heures. Par évaporation de l'alcool, on obtient une masse cristalline, nacrée, un peu huileuse. On lave ce produit à l'éther, qui enlève un peu d'huile sans dissoudre sensiblement l'amide β -cétonique. On obtient ainsi 3 gr. de caproïlacétamide presque pure, qui fond, après cristallisation dans l'eau chaude, à 99-100°.

La caproïlacétamide se présente sous la forme de feuillets blancs, nacrés, facilement solubles dans l'alcool, l'alcool méthyliques, l'eau chaude, moins solubles dans le benzène et très peu solubles dans l'éther, la ligroïne et l'eau froide. Le corps est soluble dans les alcalis caustiques et insoluble dans les carbonates alcalins; il est reprecipité de ses solutions alcalines par les acides. Sa solution alcoolique se colore en rouge avec le perchlorure de fer.

Subst., 0^{gr},3071; H²O, 0^{gr},2780; CO². 0^{gr},6938; H 0/0, 10,05; C, 61.61. — Calculé H 0/0, 9^{gr},55; C, 61.14. — Subst., 0^{gr},2505; Azote humide 18^{cc},5; t. 24; H = 771 mm.; $f = 18^{\text{mm}}$,5; N 0/0, 8.48. — Calculé N 0/0, 8.91.

Action de l'hydrazine. — Si l'on traite la caproïlacétamide (0^{gr},78) par la quantité calculée d'hydrate d'hydrazine en présence d'alcool à 95°, et qu'on chauffe le mélange à reflux, on observe un

dégagement d'ammoniaque. Après quelques heures d'ébullition, on évapore le solvant. On obtient ainsi 1 gr. de produit, qui, après cristallisation dans l'alcool aqueux, fond à 197-198° (corr.). Il est identique à la 5-amyl-3-pyrazolone,



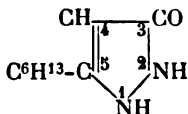
qui avait déjà été préparée par MM. Bouveault et Bongert en partant du caproïlacétate d'éthyle $C^5H^{11}-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$, (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 102), et par nous-mêmes, en faisant agir l'hydrate d'hydrazine sur l'amide amypropiolique. (Ch. Moureu et I. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 843).

Heptylylacétamide $CH^3-(CH^2)^5-CO-CH^2-CONH^2$.

Le mode opératoire est le même que pour la caproïlacétamide. 4 gr. d'hexyl-propiolamide $C^6H^{13}-C\equiv C-CONH^2$, chauffés avec 30 cc. d'alcool à 95° et dix gouttes de pipéridine, fournissent 2^{gr},50 d'amide β -cétonique, qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, fond à 106-107°.

L'heptylylacétamide cristallise en belles lamelles nacrées. Elle se dissout de la même manière que la caproïlacétamide dans les mêmes solvants. La solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge. [Subst., 0^{gr},3288; H²O, 0^{gr},3023; CO², 0^{gr},7698; H 0/0, 10.21; C, 63.85. — Calculé H 0/0, 9.94; C, 63.15. — Subst., 0^{gr},2433: Azote humide 17 mm., T. = 21°; H = 771 mm.; $f = 18^{mm}.5$; N 0/0, 8.03. — Calculé N 0/0, 8.18].

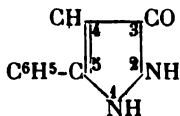
Action de l'hydrazine. — L'heptylylacétamide (0^{gr},85) traitée par l'hydrate d'hydrazine (0,60), donne 0^{gr},90 de 5-hexyl-3-pyrazolone,



fondant à 199-201° (corr). Ce produit avait déjà été obtenu par MM. Moureu et Delange à partir de l'heptylylacétate d'éthyle (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 671), et, par nous-mêmes, dans l'action de l'hydrazine sur l'amide hexylpropiolique (Ch. Moureu et I. Lazennec [3], t. 35, p. 843).

aussitôt un précipité d'oxalate de pipéridine. On sépare ce sel par filtration, et on évapore le solvant. Le résidu est constitué par l'amide β -cétonique qui a pris naissance, accompagnée d'un peu d'oxalate de pipéridine qui était resté dissous à la faveur de l'alcool. On sépare les deux produits par le chloroforme, qui ne dissout que l'amide β -cétonique, et on évapore le solvant. On obtient ainsi 1^{er},50 de benzoylacétamide, qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, fond à 111-112°.

Action de l'hydrazine sur la benzoylacétamide. — Sous l'action de l'hydrate d'hydrazine, la benzoylacétamide donne la 5-phényl-3-pyrazolone



fondant à 236-238° (au bloc Maquenne). Ce composé a déjà été obtenu par MM. Knorr. et Klotz à partir du benzoylacétate d'éthyle (*D. ch. G.*, t. 28, p. 2545), et par M. Rothenburg à partir du phénylpropiolate d'éthyle (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1722). Nous l'avons également préparé au moyen de l'amide phénylpropiolique (Cn. Moureu et I. Lazennec, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 852).

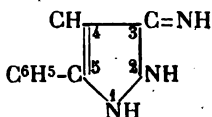
N° 165. — Condensation des hydrazines avec les nitriles acétyléniques et avec les nitriles β -cétoniques ; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

Nous avons montré dernièrement que les amines primaires et secondaires réagissaient sur les nitriles acétyléniques, en donnant, par ouverture de la triple liaison, des produits de condensation à liaison éthylénique, résultant de la fixation des amines sur la liaison acétylénique. Il était intéressant de rechercher comment se comporteraient, vis-à-vis des mêmes nitriles, les hydrazines, qui ne sont, en réalité, que des amines d'une espèce particulière.

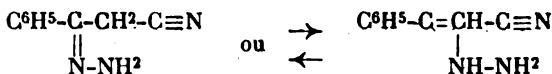
Quand on met en contact un nitrile acétylénique $R-C\equiv C-CN$ (1 mol.) avec l'hydrate d'hydrazine (1 mol. 1/4) en solution alcoolique, il est immédiatement attaqué avec dégagement de chaleur ; on achève la réaction en portant quelque temps la liqueur à l'ébullition. Un produit prend ainsi naissance, que l'on isole facilement, après évaporation de l'alcool, par cristallisation ou rectification.

Nous avons observé que la phénylhydrazine pouvait être condensée de la même manière avec les nitriles acétyléniques.

Les produits de condensation ainsi obtenus résultent de l'union intégrale du nitrile acétylénique et de l'hydrazine mise en œuvre. Nous allons établir qu'on doit les considérer comme des pyrazolanimines, et que le produit de condensation de l'hydrazine simple $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ avec le nitrile phénylpropiolique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-CN}$, par exemple, doit être représenté par la formule de constitution :



Tout d'abord, nous avons remarqué que ce composé se trouve être identique à celui que Seidel a obtenu en faisant agir l'hydrate d'hydrazine sur la cyanacétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CN}$ (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 58, p. 134). On pourrait supposer, étant donné ce fait, que le corps n'est autre que l'hydrazone :

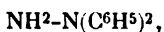


Mais nous n'avons pu réussir à le dédoubler par les agents d'hydratation ordinaires ; il a résisté même à l'acide chlorhydrique concentré à 150°. Ce n'est donc pas l'hydrazone supposée, et il doit posséder une structure cyclique.

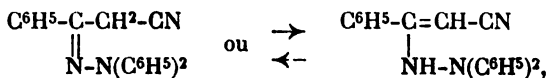
Il est naturel de penser que la susdite hydrazone a d'abord pris naissance, et que la chaîne s'est fermée ensuite par ouverture de la triple liaison entre le carbone et l'azote dans le groupe $\text{C}\equiv\text{N}$, ce dernier devenant -C=NH ou -C-NH_2 .

Il se trouve que le produit ne présente aucun des caractères spécifiques des amines primaires R-NH_2 ; il ne donne, en particulier, ni la réaction des carbylamines, ni celle des sénévols. Le corps doit être un dérivé iminé (-C=NH). Sa transformation en dérivé cétonique (-C=O) aurait tranché la question d'une manière radicale. Malheureusement, il a résisté à toutes nos tentatives de saponification.

Remarquons que, si la formule de constitution que nous proposons est exacte, la diphenylhydrazine non-symétrique



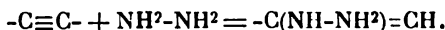
où l'un des azotes ne porte pas d'hydrogène, doit fournir, par son action sur la cyanacétophénone, la diphénylhydrazone



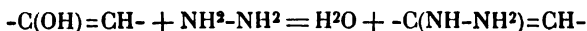
et non une pyrazolonimine. Or, en faisant agir le chlorhydrate de diphénylhydrazine sur la cyanacétophénone, nous avons obtenu un corps fusible à 148°. Seidel, qui l'a déjà préparé et analysé, l'a considéré avec raison, mais sans preuves, comme une hydrazone. En le chauffant au bain-marie, pendant quelques heures, avec de l'acide chlorhydrique concentré, nous avons observé la production d'acétophénone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}_3$, qui a été caractérisée par sa semicarbazone. La formation d'acétophénone est évidemment une preuve directe que le composé n'avait pas une structure cyclique, et qu'il n'était autre, par conséquent, que la diphénylhydrazone attendue.

Le raisonnement qui précède nous amène donc à conclure que les produits résultant de la condensation des hydrazines avec les nitriles acétyléniques sont des pyrazolonimines.

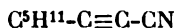
Quant à la double liaison, elle se trouve placée nécessairement entre les deux atomes de carbone 4 et 5, qui étaient, dans le nitrile acétylénique, liés par la triple liaison. Le corps formé étant le même, en effet, quand on traite la cyanacétophénone ou le nitrile phénylpropiolique par l'hydrazine, l'attaque, dans ce dernier cas, doit se faire par la liaison acétylénique, qui est convertie en liaison éthylenique :



Il suit de là que la cyanacétophénone doit agir sur l'hydrazine sous la forme tautomérique :



Ces observations s'appliquent évidemment à l'action des diverses hydrazines sur les divers nitriles acétyléniques ou β -cétoniques (1) correspondants. En fait, comme on le verra plus loin, nous avons constaté que les nitriles amypropiolique



et hexylpropiolique $\text{C}^6\text{H}_{13}\text{-C}\equiv\text{C-CN}$ fournissaient, avec l'hydrazine,

(1) Dans le même ordre d'idées, nous rappellerons que M. Haller a montré que les éthers acylcyanacétiques, qui sont des nitriles β -cétoniques substitués

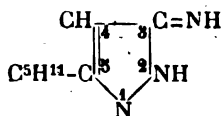
des produits identiques à ceux que l'on obtient par l'action du même réactif sur le caproïlacétonitrile $C^6H^{11}-CO-CH^2-CN$ et l'heptyllylacétonitrile $C^6H^{13}-CO-CH^2-CN$, nitriles β -cétoniques non substitués qui en dérivent par hydratation.

Ajoutons, en terminant, que les pyrazolonimines obtenues sont des corps à propriétés basiques, donnant des chlorhydrates, des chloroplatinates, des picrates.

Nous avons effectué nos réactions avec l'hydrazine simple et la phénylhydrazine, d'une part, et les nitriles amylpropiolique, hexylpropiolique et phénylpropiolique d'autre part.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

5-Amyl 3-pyrazolonimine



Préparation : 1° *Par le nitrile acétylénique.* — A une solution de 6^{sr},05 de nitrile amylpropiolique $C^5H^{11}-C\equiv C-CN$ dans 60 cc. d'alcool absolu, on ajoute peu à peu 7 gr. (calc. 6 gr.) d'hydrate d'hydrazine à 40 0/0. La liqueur s'échauffe très fortement ; on laisse la réaction s'opérer d'elle-même pendant une demi-heure, puis on chauffe au bain-marie à reflux pendant 1/4 d'heure. On distille ensuite la presque totalité de l'alcool, et on verse le résidu dans 150 cc. d'eau froide. Une huile se précipite, on l'extract à l'éther, on décante la couche étherée, et on la dessèche sur du sulfate de soude anhydre. Par évaporation du solvant, on obtient 7 gr. d'une huile sensiblement incolore, qui bout à 205-208° (corr.) sous 18 mm.

Si on refroidit cette huile au moyen du chlorure de méthyle, elle se prend en une masse cristallisée blanche, qui fond à 41°.

Le produit est insoluble dans l'eau et facilement soluble dans les principaux solvants organiques.

La solution alcoolique d'amylpyrazolonimine donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge jaune faible. [Subst., 0^{sr}.3065 ; H₂O, 0^{sr}.2659 ; CO₂, 0^{sr}.7079 ; H 0/0, 9.63 ; C 0/0, 62.99. — Calc.

particuliers, agissaient de même sous leur forme énolique sur la phénylhydrazine (*Bull. Soc. Chim.*, [3], t. 15, p. 131).

Nous mentionnerons également que, en traitant par la phénylhydrazine le propionylpropionitrile $C^3H^7-CO-CH(CH^3)-CN$, MM. Hanriot et Bouveault ont préparé un composé qu'ils ont envisagé comme un dérivé du pyrazol (*Bull. Soc. Chim.*, [3], t. 4, p. 552).

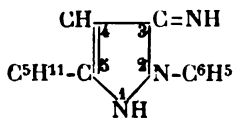
H 0/0, 9.80 ; C 0/0, 62.74. — Subst. 0^{er}, 1169 ; Azote humide, 27^{cc}, 8 ; $t = 15^{\circ}$; H = 760 mm. ; $f = 12^{\text{mm}}$, 7 ; N 0/0, 27.75. — Calc. N 0/0, 27.45].

2° *Par le nitrile β -cétonique.* — On traite le caproïlacétonitrile $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{-CO-CH}^2\text{-CN}$ par l'hydrate d'hydrazine en léger excès, en solution dans 10 parties d'alcool à 95°. On chauffe la liqueur à reflux pendant 4 heures ; on la verse ensuite dans 20 parties d'eau, on épuise à l'éther, on lave la couche étherée à l'eau, et on la dessèche sur du sulfate de soude anhydre. Par évaporation du solvant, on obtient, en quantité sensiblement théorique, une huile qui distille à 203-205° corr. sous 14 mm., et qui se concrète aussitôt en cristaux fondant à 40-41°.

Chlorhydrate $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{N}^3\text{.HCl}$. — On dissout l'amyldiprazolonimine dans un léger d'acide chlorhydrique au cinquième, et on évapore la liqueur. On obtient ainsi une huile qui cristallise très difficilement et qui est extrêmement déliquescence. [Subst., 0^{er}, 5140 et 0^{er}, 2428 ; AgCl, 0^{er}, 3593 et 0^{er}, 1689 ; Cl 0/0, 17.27 et 17.17. — Calc. Cl 0/0, 18.73].

Picrate $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{N}^3\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})(\text{NO}^2)^3$. — A une solution de 0^{er}, 76 d'amyldiprazolonimine dans 10 cc. d'éther, on ajoute une solution de 1^{er}, 14 d'acide picrique dans 25 cc. d'éther additionné de 1/10 d'alcool à 95°. Il ne se fait aucun précipité ; par évaporation du solvant, on obtient une masse cristallisée jaune, qui, après recristallisation dans l'alcool étendu, fond à 142-144°. Ce corps se présente au microscope en petits bâtonnets jaune orangé. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, beaucoup moins soluble dans le benzène. [Subst., 0^{er}, 1018 ; Azote humide, 19^{cc}, 2 ; $t = 21^{\circ}$; H = 772 mm. ; $f = 18^{\text{mm}}$, 5 ; N 0/0, 21.73 ; Calc. N 0/0, 21.98].

2-Phényl 5-Amyl 3-pyrazolonimine

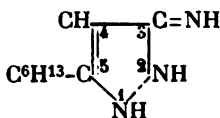


On obtient ce corps en faisant réagir la phénylhydrazine sur le nitrile amyldipropiolique. Nous avons chauffé à reflux, pendant 7 heures, une liqueur renfermant 2^{er}, 42 de nitrile, 2^{er}, 16 de phénylhydrazine et 10 cc. d'alcool absolu. Au bout de ce temps, l'odeur du nitrile a disparu. Par évaporation du solvant, il reste une huile brune qui refuse de cristalliser. Si on soumet ce produit à la distillation dans le vide, on recueille, de 100 à 129° sous 19 mm ,

0^{gr},50 de nitrile ayant échappé à la réaction, puis, à 228-232° sous 19 mm., 8 gr. d'une huile qui, dans une deuxième distillation, passe à 231-233° (corr.) sous 17 mm.

Le produit, qui se présente sous la forme d'une huile visqueuse, jaune clair, donne, avec le perchlorure de fer en solution alcoolique, une très légère coloration jaune brun. Sa densité à 20° est 1,047. [Subst., 0^{gr},2832 ; H²O, 0^{gr},2213 ; CO², 0^{gr},7668 ; H 0/0, 8.68 ; C 0/0, 73.84 ; Calc. H 0/0, 8.29 ; C 0/0, 73.36. — Subst., 0^{gr},1118 ; Azote humide, 17^{cc},8 ; *t* = 20° ; H = 774 mm. ; *f* = 17^{mm},4 ; N, 18.45 ; Calc. N, 18.34.]

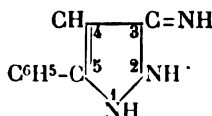
5-Hexyl 3-Pyrazolonimine



Préparation : 1° Par le nitrile acétylénique. — On ajoute peu à peu 7 gr. d'hydrate d'hydrazine à 6^{gr}.70 de nitrile hexylpropiolique C⁶H¹³-C≡C-CN dissous dans 60 cc. d'alcool absolu. Le mélange, qui s'échauffe assez fortement, est traité comme dans le cas de l'amylpyrazolonimine. On obtient 7 gr. d'huile jaune, qui bout à 214-217° (corr.) sous 18 mm. Le produit, refroidi fortement, se congèle en une masse cristalline blanche, fusible vers 32°. Dissous dans l'alcool, il donne avec le perchlorure de fer une coloration jaune faible. Il est insoluble dans l'eau et facilement soluble dans les principaux solvants organiques. [Subst., 0^{gr},3376 ; H²O, 0^{gr},3019 ; CO², 0^{gr},8060 ; H 0/0, 9.93 ; C 65.11. — Calc. H 0/0, 10.17 ; C, 64.67. — Subst., 0^{gr},1459 ; Azote humide, 31^{cc},5 ; *t* = 19° ; H = 762 mm. ; *f* = 10^{mm},4 ; N 0/0, 24.97, — Calc. N 0/0, 25.14.]

2° Par le nitrile β-cétonique. — En opérant avec l'heptyllylacétonitrile C⁶H¹³-CO-CH²-CN comme pour le caproilacétonitrile, on obtient une huile distillant à 210-213° (corr.) sous 15 mm. et se concrétant en cristaux fusibles vers 30-32°.

5-Phényl 3-pyrazolonimine



Nous avons préparé ce produit en faisant agir 15 gr. d'hydrate d'hydrazine sur 12^{gr}.70 de nitrile phénylpropiolique C⁶H⁵-C≡C-CN,

en présence d'alcool absolu. On parfait la réaction en chauffant la liqueur à reflux pendant une demi-heure; l'odeur caractéristique du nitrile a alors disparu. Le mélange est précipité par l'eau froide; on recueille ainsi 13^{gr},50 de produit cristallisé blanc qui, après recristallisation dans l'alcool méthylique, fond à 125-126°.

Ce corps avait déjà été obtenu par Seidel, en faisant agir l'hydrate d'hydrazine sur la cyanacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2-CN$. (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 58, p. 134); ainsi préparé, il fondait à 125°.

La phénylpyrazolonimine est assez soluble dans l'eau à chaud, l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, très peu soluble dans l'eau froide, la ligroïne, le chloroforme, le benzène. Dissoute dans l'alcool, elle donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge jaunâtre très faible. [Subst. 0^{gr},1035; Azote humide, 23^{cc},8; $t = 19^\circ$; $H = 755$; $f = 16^{mm},3$; $N\ 0/0$, 26.15. — Calc. $N\ 0/0$, 26.41.]

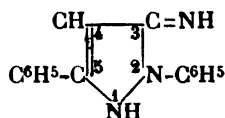
Chlorhydrate $C^6H^5N^3.HCl$. — On dissout le produit dans un excès d'acide chlorhydrique au cinquième. Par évaporation de la liqueur, on obtient le chlorhydrate, sous la forme de petits prismes allongés, fondant à 75-80°.

Ce corps avait déjà été obtenu par Seidel (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 58, p. 134). Il se dissout facilement dans l'eau. Si on neutralise la solution aqueuse par la soude, on régénère intégralement la base fondant à 125-126°. [Subst., 0^{gr},2573; $AgCl$, 0^{gr},1820; $Cl\ 0/0$, 17.49. — Calc. $Cl\ 0/0$, 18.15].

Chloroplatinate $(C^6H^5N^3.HCl)^2PtCl^4$. — On dissout, d'une part, 0^{gr},40 de base dans 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré, et, d'autre part, 0^{gr},42 de chlorure de platine dans 22 cc. d'eau. On mélange les deux solutions: il se forme aussitôt un précipité cristallin de chloroplatinate (poids 0^{gr},60). Il fond à 227-229° (corr.), en se décomposant, et se présente en cristaux jaunes, offrant l'aspect de feuilles de fougère plus ou moins régulières. Il avait également déjà été obtenu par Seidel. [Subst., 0^{gr},4069; Pt , 0^{gr},1077; $Pt\ 0/0$, 26.46. — Calc. $Pt\ 0/0$, 26.7].

Picrate $C^6H^5N^3.C^6H^4(OH)(NO^2)^3$. — A 1^{gr},59 de produit dissous dans 10 cc. d'alcool absolu, on ajoute 2^{gr},29 d'acide picrique dissous dans 50 cc. d'éther ordinaire. Il se précipite immédiatement 2^{gr},60 de picrate, qui se présente au microscope en petits prismes jaunes fondant à 202-203° (corr.). [Subst., 0^{gr},1080; Azote humide, 20^{cc},1; $t = 21^\circ$; $H = 768$; $f = 18^{mm},5$; $N\ 0/0$, 21.33. — Calc. $N\ 0/0$, 21.64].

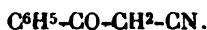
2-5-Diphényl 3-pyrazolonimine



Ce produit résulte de l'union de la phénylhydrazine avec le nitrile phénylpropiolique.

On laisse en contact, à froid, 3^{gr},17 de nitrile avec 3 gr. de phénylhydrazine. La solution, qui est limpide, s'échauffe légèrement au bout d'un quart d'heure, et cet échauffement persiste pendant trois quarts d'heure. Pendant ce temps, la liqueur s'est troublée, et a pris l'apparence d'une masse pâteuse jaune clair. Après essorage sur une plaque poreuse, on obtient ainsi 3^{gr},20 de produit, que l'on peut purifier par cristallisation dans le benzène.

La diphénylpyrazolonimine se présente au microscope en belles aiguilles blanches, fondant à 128-129°. Ce corps avait déjà été obtenu par Seidel (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 58, p. 134), dans l'action de la phénylhydrazine sur la cyanacétophénone



Dissous dans l'alcool, il colore lentement le perchlorure de fer en rouge jaune.

Chlorhydrate $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{N}^3, \text{HCl}$. — On prépare ce sel en dissolvant la base dans un excès d'acide chlorhydrique étendu. Par évaporation de la liqueur, on obtient le sel sous la forme d'une huile très visqueuse, jaune clair. Le sel est dissociable par un excès d'eau.

Chloroplatinate $(\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{N}^3, \text{HCl})^3, \text{PtCl}^4$. — Si l'on mélange une solution de 0^{gr},47 de diphénylpyrazolonimine dans 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré, avec une solution de 0^{gr},40 de chlorure de platine dissous dans 4 cc. d'eau, il se fait une précipitation immédiate de chloroplatinate (poids 0^{gr},70). Le produit obtenu fond à 153-155° en se décomposant, et se présente au microscope en bâtonnets plus ou moins réguliers. [Subst., 0^{gr},5083 ; Pt, 0^{gr},1105 ; Pt 0/0 21.73. — Calc. Pt, 0/0, 22.07.

Picrate $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{N}^3, \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)^3$. — A une solution de 1^{gr},17 de base dans 10 cc. d'éther, on ajoute une solution de 1^{gr},14 d'acide picrique dans l'éther additionné de 1/10 d'alcool. Par évaporation de la liqueur, on obtient une masse cristalline, qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool aqueux.

Le produit commence à fondre à 108° ; il n'est totalement fondu que vers 130° , et, vers $135-140^{\circ}$, il se décompose. [Subst., 0^{gr}, 1027 ; Azote humide, 16 cc. ; $t = 21^{\circ}$; $H = 768$ mm. ; $f = 18^{\text{mm}}$, 5 ; N 0/0, 17.85 ; calc. N 0/0, 18.10].

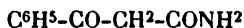
N° 166. — Action de l'hydroxylamine sur les nitriles, amides et éthers-sels acétyléniques, et sur les composés β -cétoniques correspondants ; par MM. Ch. MOUREU et I. LAZENNEC.

A. — a) En faisant réagir une solution méthylique d'hydroxylamine, libérée de son chlorhydrate par le méthylate de sodium, sur le nitrile phénylpropionique $C^6H^5-C\equiv C-CN$, nous avons obtenu, par une réaction d'addition, un composé fusible à 111° , qui répond à la formule $C^6H^5N^2O$. Le corps est identique à celui qui a été préparé par Obrégia (*Lieb. Ann.*, t. 266, p. 328) en traitant le benzoylacétonitrile ou cyanacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2-CN$ par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude caustique, d'une part, et par Burns en faisant réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur le dérivé iminé correspondant $C^6H^5-C-CH^2-CN$, d'autre

part (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 47, p. 123).

Ce composé F. 111° est difficilement soluble dans les acides ; nous avons pu toutefois préparer son chlorhydrate, lequel fond à $154-155^{\circ}$ avec décomposition, en traitant sa solution étherée par le gaz chlorhydrique. Il fournit, avec le chlorure de benzoyle et la soude, un dérivé fusible à $179-180^{\circ}$. Il réduit immédiatement, à froid et en solution sulfurique, le permanganate de potasse.

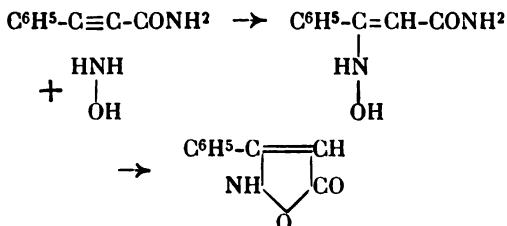
b) Burns, en chauffant le corps $C^6H^5N^2O$ à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré, a obtenu un composé monoazoté, dont la formule $C^6H^7NO^2$ ne diffère de la précédente que par l'existence d'un atome d'oxygène à la place du groupe NH (*loc. cit.*). Il est identique à la phénylisoxazolone qui a été préparée, à partir du benzoylacétate d'éthyle $C^6H^5-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$ par Claisen et Zedel (*D. ch. G.*, t. 24, p. 141) et par Hantzsch (*D. ch. G.*, t. 24, p. 502), à partir de la benzoylacétamide



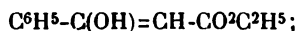
par Obrégia (*Lieb. Ann.*, t. 266, p. 334), et, plus récemment, par Th. Posner (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3515) en oxydant l'acide β -hydroxylamino- β -phénylpropionique $C^6H^5-CH(NHOH)-CH^2-CO^2H$, lequel

Ce schéma diffère de celui qui a été proposé par Claisen et Zedel en ce que la double liaison du noyau pentagonal est située entre deux atomes de carbone, tandis que la formule des auteurs allemands comporte un groupe CH^2 et une double liaison à l'azote. Les autres modes de formation de la phénylisoxazolone s'expliqueront simplement :

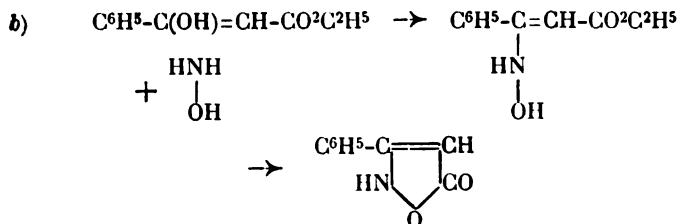
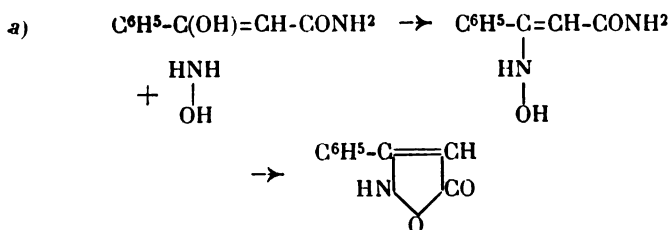
1° Avec l'amide phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-CONH}^2$, après fixation de l'hydroxylamine, la fermeture de la chaîne s'effectue par élimination d'ammoniaque :



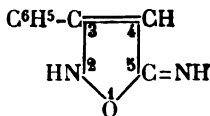
2° Dans le cas de la benzoylacétamide et du benzoylacétate d'éthyle, il est commode de supposer que ces deux composés β -cétoniques agissent sur l'hydroxylamine sous leur forme tautomérique $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C(OH)=CH-CONH}^2$ et



il y a d'abord, dans les deux cas, élimination d'eau ; puis la chaîne se ferme avec élimination d'ammoniaque dans le premier cas, et d'alcool dans le second :

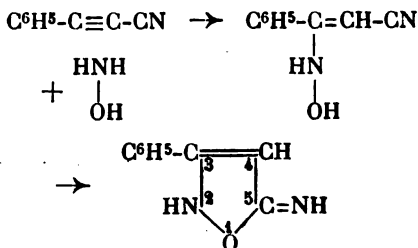


d) La constitution du corps $C^9H^8N^2O$ découle immédiatement de celle de la phénylisoxazolone : c'est le composé iminé correspondant :



3-Phényl-5-isoxazonimine.

Sa formation à partir du nitrile phénylpropiolique se comprend aisément : l'hydroxylamine se fixe sur la triple liaison, et la chaîne se ferme grâce à la migration de l'hydrogène de l'oxhydryle sur l'atome d'azote du groupement nitrile :

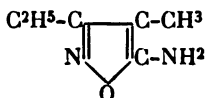


3-Phényl-5-isoxazonimine.

En 1891 (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 5, p. 773), M. Hanriot a obtenu, par l'action de l'hydroxylamine sur le propionylpropionitrile



un composé qu'il a considéré comme un aminoisoxazol, et auquel il a attribué la structure suivante :



Ce savant a donné, à l'appui de la présence du groupe NH^2 d'excellentes raisons ; c'est ainsi que le composé, traité par l'acide azoteux, lui a fourni un dérivé oxyazoïque, et qu'il a transformé ce dernier en hydrazoïque au moyen du sulphydrate d'ammoniaque.

Notre composé $C^9H^8N^2O$ ne nous a rien donné de semblable. Il est, à la vérité, attaqué par l'acide azoteux, mais le produit qui prend naissance ne présente aucune analogie avec celui que fournit le corps de M. Hanriot dans les mêmes conditions.

Il convient de faire observer, d'ailleurs, que le propionylpropio-

nitrile $C^5H^5-CO-CH(CH^3)-CN$ est un nitrile β -cétonique substitué, tandis que le benzoylacétonitrile renferme le groupement $-CO-CH^2-$, et cette remarque peut suffire à expliquer la différence de constitution des deux produits finalement obtenus.

B. — a) Nous avons cherché à généraliser les réactions précédentes.

a) Le nitrile amypropiolique $CH^3-(CH^2)^4-C\equiv C-CN$ et le caproïlacétonitrile $CH^3-(CH^2)^4-CO-CH^2-CN$ nous ont fourni, par l'action de l'hydroxylamine, un composé $C^8H^{14}N^2O$, fusible à 41° , qui donne un chlorhydrate fondant à $104-106^\circ$, et un dérivé acétylé fondant à $87-88^\circ$. Traité à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, ce corps, qui doit être l'amyloxazolonimine, est rapidement décomposé : il y a production de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'hydroxylamine, dégagement de gaz carbonique, et formation de méthylamylcétone $C^5H^{11}-CO-CH^3$. Il est vraisemblable qu'il se forme d'abord de l'amyloxazolone, et que celle-ci se détruit au fur et à mesure de sa production.

Cette amyloxazolone a été isolée sous forme de sel ammoniacal $C^8H^{12}NO^2NH^4$ fusible à $174-175^\circ$ (corr.) avec décomposition, et de dérivé benzoylé fusible à $72-73^\circ$, à partir de l'amypropiolate d'éthyle $C^5H^{11}-C\equiv C-CO^2CH^3$ et du caproïlacétate d'éthyle

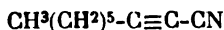


d'une part, et à partir de l'amide amypropiolique



et de la caproïlacétamide $C^5H^{11}-CO-CH^2-CONH^2$, de l'autre.

b) De même, le nitrile hexylpropiolique



et l'heptylacétonitrile $CH^3-(CH^2)^5-CO-CH^2-CN$, traités par l'hydroxylamine, nous ont donné un corps fusible vers 32° , dont le dérivé acétylé fond à $82^\circ, 5-83^\circ$, et qui doit être l'hexyloxazolonimine.

En résumé, 1° les nitriles acétyléniques et les nitriles β -cétoniques fournissent, par condensation avec l'hydroxylamine, les mêmes composés cycliques à deux atomes d'azote. Nous considérons ces composés comme des isoxazolonimines.

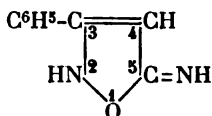
2° Les amides et éthers-sels acétyléniques donnent, avec l'hydroxylamine, des dérivés identiques à ceux qu'on obtient avec les amides et éthers-sels β -cétoniques correspondants ; ces dérivés doivent être considérés comme des isoxazolones.

Au cours de ce travail, que nous n'avons pu, faute de matière première en quantité suffisante, approfondir aussi complètement que nous l'eussions désiré, nous avons remarqué qu'une modification, en apparence insignifiante dans la mode opératoire, pouvait, dans certains cas, conduire à des résultats tout différents. Ainsi, par exemple, suivant les conditions dans lesquelles on condense l'hydroxylamine avec le nitrile phénylpropiolique, on obtient soit le composé fusible à 111° dont nous avons parlé plus haut, soit un produit de même composition fondant à 136° . De même, avec le nitrile amypropiolique, outre le corps fusible à 41° , nous avons préparé un produit de même composition qui fond à $63-64^{\circ}$.

Partie expérimentale.

PREMIÈRE PARTIE. — ISOXAZOLONIMINES.

3-Phényl-5-Isoxazolonimine



On dissout $6^{\text{gr}},95$ de chl. d'hydroxylamine dans 60 gr. d'alcool méthylique absolu, et $2^{\text{gr}},80$ de sodium dans 20 gr. du même solvant ; on mélange les deux solutions, et l'on filtre pour séparer le chlorure de sodium. Dans la solution d'hydroxylamine libre ainsi obtenue, on verse une solution de $3^{\text{gr}},17$ de nitrile phénylpropiolique dans 10 gr. d'alcool méthylique absolu. Au bout d'une demi-heure, le mélange s'échauffe sensiblement, et l'on constate qu'après 2 heures l'odeur du nitrile a totalement disparu. On évapore le solvant, et l'on obtient un produit cristallisé jaune, un peu huileux, dont le poids, après essorage sur plaque poreuse, est de $2^{\text{gr}},70$; purifié par cristallisation dans le benzène, le corps fond à $110-111^{\circ}$.

Nous avons identifié ce corps avec celui qu'Obrégia a obtenu en traitant la cyanacétophénone par le chl. d'hydroxylamine (*Lieb. Ann.*, t. 266, p. 328). Les deux produits et leur mélange ont en effet le même point de fusion $110-111^{\circ}$, et il en est de même du dérivé acétylé, déjà préparé par Burns (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 47, p. 123), qui fond à 165° .

La phénylisoxazolonimine se présente en fines aiguilles blanches microscopiques, très solubles dans l'alcool, l'alcool méthyli-

que, l'éther, le chloroforme, moins solubles dans le benzène, et semblant insolubles dans la ligroïne légère et dans l'eau.

Le produit est insoluble dans la soude, même à l'ébullition, et résiste énergiquement à l'action de ce réactif. L'ayant chauffé pendant 8 heures avec de la soude caustique au $1/10^{\circ}$, et pendant 1 heure avec de la lessive de soude concentrée, nous l'avons retrouvé absolument intact.

En solution dans l'acide sulfurique au $1/5^{\circ}$, il réduit immédiatement, à froid, le permanganate de potasse.

La solution alcoolique se colore lentement par le perchlorure de fer en jaune rougeâtre.

Dissous dans l'acide azotique dilué, il donne, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc, soluble dans l'acide azotique en excès et dans l'ammoniaque.

[Subst., 0^{gr},0843 ; Azote humide, 13 cc. $t=17^{\circ}$; $H=745$ mm. ; $f=14^{\text{mm}},4$; $N\ 0/0, 17.44$; Calc. $N\ 0/0, 17.50$].

Chlorhydrate $C^9H^8N^2O, HCl$. — Nous avons dissous 1 gr. de phénylisoxazolonimine dans 30 cc. d'éther anhydre, et nous avons fait passer dans cette solution un courant de gaz chlorhydrique sec. Le chlorhydrate se précipite aussitôt. Il se présente en bâtonnets microscopiques, très fins, fondant à $154-155^{\circ}$ avec décomposition. On ne peut le dessécher en le chauffant à l'étuve sans l'altérer ; il se colore alors en jaune et exhale l'odeur d'acétophénone. [Subst., 0^{gr},3071 ; $AgCl$, 0^{gr},2181 ; $Cl\ 0/0, 17.56$. — Calc. $Cl\ 0/0, 18.06$].

Dérivé benzoylé $C^9H^7N^2O.CO-C^6H^5$. — En traitant 1^{gr},60 de phénylisoxazolonimine par 1^{gr},40 de chlorure de benzoyle, et 0^{gr},50 de soude, d'après la méthode de Schotten et Baumann, nous avons obtenu un produit qui, après deux cristallisations dans l'alcool méthylique, se présentait en belles aiguilles blanches, longues et fines, fondant à $179-180^{\circ}$ (corr.). Ce corps est assez soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, le benzène, le chloroforme, l'éther. [Subst., 0^{gr},1772 ; H^2O , 0^{gr},0808 ; CO^2 , 0^{gr},4709 ; $H\ 0/0, 5.06$; $C\ 0/0, 72.47$. — Calc. $H\ 0/0, 4.54$; $C\ 0/0, 72.72$. — Subst. 0^{gr},2015 ; Azote humide 19° ; $t=20^{\circ}$; $H=771$ mm. ; $f=17^{\text{mm}},4$; $N\ 0/0, 10.90$. — Calc. $N\ 0/0, 10.60$].

Action de l'acide chlorhydrique à chaud. — Si l'on traite la phénylisoxazolonimine par l'acide chlorhydrique concentré, et qu'on chauffe à l'ébullition, le produit se dissout. En continuant à chauffer, on remarque qu'au bout de deux minutes un produit cristallisé prend naissance dans la liqueur. Ce produit, séparé par

filtration, lavé à l'eau, et desséché, fond à 147-149° en se décomposant ; c'est de la phénylisoxazolone presque pure (le corps pur fond à 151-152°), que Burns a déjà obtenu dans les mêmes conditions (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 47, p. 124).

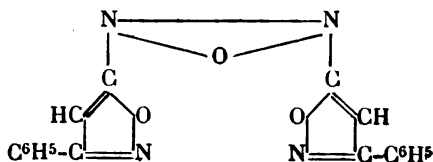
Nous avons observé toutefois que l'action de l'acide chlorhydrique peut aller plus loin que la formation de phénylisoxazolone. Si, en effet, on prolonge pendant une demi-heure l'action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition sur la phénylisoxazolone, il se dégage du gaz carbonique, et une huile prend naissance que nous avons pu entraîner par la vapeur d'eau. Cette huile est constituée par de l'acétophénone ; nous l'avons caractérisée en préparant sa semicarbazone, qui fond à 197-199° (corr.).

Action de l'acide azoteux sur la phénylisoxazonimine. — Nous avons dissous 4 gr. de produit dans 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré additionné de 30 cc. d'eau. A cette solution nous avons ajouté, par petites portions et en refroidissant, une solution de 2 gr. d'azotite de soude dans 15 cc. d'eau ; il se fait aussitôt un précipité jaune citron. Ce corps, séparé par filtration et purifié par cristallisation dans le benzène, puis dans le chloroforme, fond à 133-135°, avec décomp. (poids 2^{gr},50). Il se présente en petits bâtonnets jaunes, très solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, insolubles dans l'eau et dans la ligroïne légère. [Subst., 0^{gr},1852 et 0^{gr},2002 ; H²O, 0^{gr},0836 et 0^{gr},0951 ; CO², 0^{gr},4178 et 0^{gr},4477 ; H 0/0, 5.01 et 5.27 ; C 0/0, 61.52 et 60.98. — Subst., 0^{gr},1651 ; Azote humide, 22 cc. ; $t = 17^{\circ}$; H = 772 mm. ; $f = 14^{\text{mm}}$,4 ; N 0/0, 15.64].

Le corps est soluble dans les alcalis en donnant une solution jaune clair ; il se dissout également dans un excès d'acide chlorhydrique concentré. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré (20 minutes) dans sa solution ammoniacale, elle ne se décolore pas.

On voit que ces faits ne rappellent en rien les réactions que M. Hanriot a observées avec le produit de l'action de l'acide azoteux sur le méthyléthylaminoisoxazol (*loc. cit.*).

D'ailleurs, la composition élémentaire de notre produit, comme le montrent les analyses ci-dessus, n'est nullement celle de l'oxy-azoïque :



qui contient : H 0/0, 3.61 ; C 0/0, 65.06 ; N 0/0, 18.86 ; ni celle d'un dérivé nitrosé $C^9H^7(NO)N^3O$

qui contient : H 0/0, 3.70 ; C 0/0, 57.14 ; N 0/0, 22.22.

Nous n'avons pas poursuivi son étude.

Action de l'hydroxylamine sur le nitrile phénylpropiolique dans des conditions spéciales. — A une solution de 1 gr. de chl. d'hydroxylamine dans 50 cc. d'alcool absolu, on ajoute 1^{er},65 de nitrile phénylpropiolique en solution dans 10 cc. du même solvant, puis 0^{er},32 de sodium également dissous dans 10 cc. d'alcool absolu ; on observe, après la précipitation de chlorure de sodium, un échauffement du mélange qui persiste une demi-heure environ. L'odeur du nitrile disparaît au bout de 3 heures. On filtre pour séparer le chlorure de sodium, et on chasse le solvant par évaporation ; on obtient ainsi une masse cristalline, un peu huileuse, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le corps se présente alors en bâtonnets légers, fondant à 136°, (poids 1^{er},50), assez solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'eau bouillante ; moins solubles dans l'éther et le benzène.

Le produit se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu.

Si on le chauffe à l'ébullition, pendant 8 heures, avec l'acide chlorhydrique concentré, on retrouve la totalité du produit intact et fondant à 136°.

Il résiste également à l'action de la soude étendue à la température du bain-marie bouillant.

Sa solution alcoolique donne lentement, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge jaunâtre très faible.

Dissous dans l'acide azotique dilué, il donne immédiatement, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc gélatineux, soluble dans l'acide azotique en excès et dans l'ammoniaque.

En solution dans l'acide sulfurique au 1/5°, il ne réduit pas à froid le permanganate de potasse.

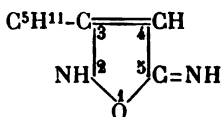
[Subst., 0^{er},2841 et 0^{er},2412 ; H²O, 0^{er},1450 et 0^{er},1116 ; CO², 0^{er},7068 et 0^{er},5966 ; H 0/0, 5.67 et 5.14 ; C 0/0, 67.85 et 67.46. — Subst., 0^{er},0953 et 0^{er},0968 ; Azote humide, 15^{cc},3 et 15^{cc},6 ; $t = 11^\circ$ et 16° ; H = 753 mm. et 758 mm. ; $f = 9^{mm},8$ et $13^{mm},5$; N 0/0, 18.60 et 18.60. — Calc. pour $C^9H^8N^3O$, H 0/0, 5.00 ; C 0/0, 67.50 ; N 0/0, 17.50].

Si on dissout le produit dans le benzène et qu'on y fasse passer un courant de gaz chlorhydrique sec, il se précipite un corps blanc, fusible à 118-122°. Ce produit semble très facilement dissociable :

à son contact, l'eau devient rapidement acide. Il renferme 12.95 O/0 de chlore, alors que le calcul, pour la formule d'un chlorhydrate, exige la teneur 18.06.

Dérivé benzoylé $C^9H^7N^2O.CO.C^6H^5$. — En opérant comme pour la phénylisoxazonimine (p. de f. 111°), nous avons obtenu un dérivé benzoylé qui, après cristallisation dans l'alcool méthylique, se présente en belles aiguilles blanches, fines, fondant à 183-185° (corr.). Le corps est assez peu soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, très peu soluble dans l'eau. [Subst., 0^{gr}, 2485 ; H²O, 0^{gr}, 1097 ; CO², 0^{gr}, 6657 ; H 0/0, 4.90 ; C 0/0, 73.06. — Calc. H 0/0, 4.54 ; C 0/0, 72.72. — Subst., 0^{gr}, 1888 ; Azote humide 17^{cc}, 5 ; $t = 17^\circ$; H = 755 mm. ; $f = 14^{mm}$, 4 ; N 0/0 10.61. — Calc. N 0/0, 10.60.]

3-Amyl 5-isoxazonimine



a) *Par le nitrile β -cétonique* $C^5H^{11}.CO.CH^2.CN$. — Nous avons dissous, d'une part, 1^{gr}, 39 de caproïlacétonitrile dans une solution de 1^{gr}, 20 de soude dans 30 cc. d'eau ; de l'autre, 3 gr. de chl. d'hydroxylamine dans 10 cc. d'eau ; puis nous avons mélangé les deux solutions. Il se produit aussitôt un trouble laiteux, et, pour maintenir la liqueur limpide, il nous a fallu ajouter 8 cc. de lessive de soude concentrée. Au bout de quelques heures, on voit surnager une huile, qui, par agitation, se prend en une masse cristalline. On sépare le produit par filtration, et on le lave à l'eau. On recueille ainsi 1^{gr}, 30 d'amyloisoxazonimine, fondant à 41°, et se présentant au microscope en petites tablettes blanches rectangulaires plus ou moins tronquées. Le produit est très soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène ; un peu soluble dans l'eau chaude et dans la ligroïne légère. Il a conservé le même point de fusion de 41° après cristallisation dans un mélange à parties égales de ligroïne et d'éther anhydre.

b) *Par le nitrile acétylénique* $C^5H^{11}.C\equiv C.CN$. — Nous avons mis en œuvre 3 gr. de nitrile amylopropiolique, 6^{gr}, 95 de chlorhydrate d'hydroxylamine, et 2^{gr}, 30 de sodium, en opérant comme dans le cas du nitrile phénylpropiolique. Après 6 heures de contact, l'odeur du nitrile a disparu ; par évaporation du solvant, on

obtient une huile rougeâtre qui ne cristallise pas, même si on la refroidit énergiquement. — Nous avons, dans ce produit, caractérisé l'amylioxazolonimine par l'obtention de son dérivé acétylé. A cet effet, l'huile a été chauffée avec un léger excès d'anhydride acétique à l'ébullition pendant 2 minutes. L'excès d'anhydride ayant été chassé, il reste une masse cristalline, qui, purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne, fondait à 85-87° ; le mélange de ce produit avec le dérivé acétylé décrit ci-dessous fondait à 85,5-88°.

L'amylioxazolonimine est facilement soluble dans les acides dilués et insoluble dans les alcalis.

En solution dans l'acide azotique dilué, elle donne, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc, facilement soluble dans un léger excès d'acide azotique et dans l'ammoniaque.

En solution dans l'acide sulfurique au 1/5°, elle réduit immédiatement à froid le permanganate de potasse.

La solution alcoolique d'amylioxazolonimine se colore lentement en jaune rouge par le perchlorure de fer.

[Subst., 0^{gr},3557 ; H²O, 0^{gr},3047 ; CO², 0^{gr},8194 ; H 0/0, 9.51 ; C 0/0 62.80. — Calc. H 0/0, 9.09 ; C 0/0, 62.33. — Subst., 0^{gr}, 2082 ; Azote humide, 32 cc. ; $t = 15^\circ$; H = 758 mm. ; $f = 12^{\text{mm}},7$; N 0/0, 17.88. — Calc. N 0/0, 18.18].

Chlorhydrate C⁸H¹⁴N²O.HCl. — Ce corps s'obtient facilement en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution étherée de la base. Le chlorhydrate se présente en petits cristaux blancs, microscopiques, fondant à 104-106°. Il est facilement altérable ; il se transforme, en l'espace de quelques jours, en une pâte jaune. [Subst., 0^{gr},2916 ; AgCl, 0^{gr},2152 ; Cl 0/0, 18.38. — Calc. Cl 0/0, 18.63.

Dérivé acétylé C⁸H¹³N²O.CO-CH³. — Nous avons préparé ce dérivé en dissolvant l'amylioxazolonimine dans un léger excès d'anhydride acétique, et en chauffant le mélange pendant deux minutes à l'ébullition. Par évaporation de l'excès d'anhydride, on obtient le dérivé acétylé, qui, après cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, se présente en cristaux blancs, fondant à 87-88°. Le corps est très soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, moins soluble dans le benzène, très peu soluble dans la ligroïne légère et dans l'eau. [Subst., 0^{gr},1435 ; Azote humide, 18^{cc},1 ; $t = 20^\circ$; H = 774 mm. ; $f = 17^{\text{mm}},4$; N 0/0, 14.62. — Calc. N 0/0, 14.28].

Action de l'acide chlorhydrique à chaud. — Si l'on chauffe au bain-marie bouillant une solution d'amyliisoxazonimine dans l'acide chlorhydrique concentré, on remarque qu'au bout de quelques minutes la solution, qui était d'abord limpide, commence à se troubler : une huile vient surnager et il se fait un dégagement de gaz carbonique.

L'huile n'est autre que la méthylamylcétone ; elle a été entraînée par la vapeur d'eau, et caractérisée par son point d'ébullition et la formation de sa semi-carbazone, fusible à 122-123°, que MM. Moureu et Delange ont déjà décrite (*Bull. Soc. Chim.*, [3], t. 29, p. 672).

Action de la soude à chaud. — L'amyliisoxazonimine résiste à l'action de la soude caustique en solution aqueuse : si on la chauffe pendant 5 heures, au bain-marie bouillant, d'abord avec de la soude au 1/10°, puis avec de la lessive de soude concentrée, on la retrouve, à la fin, complètement inaltérée.

Action de l'hydroxylamine sur le nitrile amypropiolique dans des conditions spéciales. — Nous avons réalisé, dans l'espèce, les mêmes conditions spéciales que dans l'expérience analogue pratiquée avec le nitrile phénylpropiolique (voir plus haut).

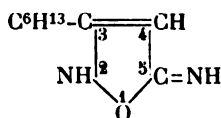
On dissout 4 gr. de chl. d'hydroxylamine dans 80 cc. d'alcool absolu, on y verse 4 gr. de nitrile amypropiolique dilué dans 5 cc. du même solvant, puis une solution d'éthylate de sodium préparée avec 1^{gr},37 de sodium et 20 cc. d'alcool absolu.

Il se produit un échauffement assez fort, qui persiste pendant un quart d'heure. L'odeur du nitrile ayant disparu au bout de quelques heures, on filtre pour séparer le chlorure de sodium, et l'on chasse par distillation les trois quarts du solvant. On verse ensuite le résidu dans 60 cc. d'eau froide et on épuise le tout à l'éther. La solution éthérée, décantée, puis desséchée sur du sulfate de soude anhydre, abandonne par évaporation une huile, qui cristallise lentement en fines et belles aiguilles (poids 1 gr.), fondant à 63-64°, après cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne légère. Le corps se présente alors en petits bâtonnets blancs, microscopiques, très solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, le chloroforme, très peu soluble dans la ligroïne légère et dans l'eau.

Dissous dans l'acide sulfurique au 1/5°, il réduit immédiatement, à froid, le permanganate de potasse. Sa solution alcoolique ne se colore pas sensiblement par le perchlorure de fer. [Subst., 0^{gr}.2234 ; H²O, 0^{gr},1940 ; CO², 0^{gr},5082 ; H 0/0, 9.64 ; C 0/0. 62.04. —

Subst., 0^{gr},1608 ; Azote humide, 24^{cc},6 ; $t = 17^{\circ}$; $H = 772$ mm. ; $f = 14^{\text{mm}}$,4 ; N 0/0, 17.96. — Calc. pour $C^6H^{14}N^2O$, H 0/0, 9.09 ; C 0/0, 62.33 ; N 0/0, 18.18].

3-Hexyl 5-Isoxazonimine



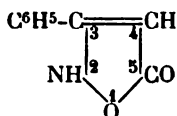
a) *Par le nitrile β -cétonique* $C^6H^{13}\cdot CO\cdot CH^2\cdot CN$. — On met en œuvre 6 gr. d'heptylacydonitrile dissous dans 5^{gr},50 de soude et 100 gr. d'eau ; on traite cette solution par 13 gr. de chl. d'hydroxylamine dissous dans 30 gr. d'eau. Il se produit aussitôt un trouble laiteux, et, pour maintenir la solution limpide, nous avons dû rajouter 12 cc. de lessive de soude concentrée. Au bout de 10 minutes, la liqueur se trouble brusquement, et une huile incolore vient surnager. On refroidit le mélange ; l'huile se prend en une masse cristalline, qu'on sépare par filtration et qu'on lave à l'eau. Les cristaux ainsi obtenus fondent vers 32° ; ils sont très solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, le benzène ; un peu solubles dans l'eau chaude et dans la ligroïne légère. [Subst., 0^{gr},2572 ; H^2O , 0^{gr},2364 ; CO^2 , 0^{gr},6070 ; H 0/0, 10.21 ; C 0/0, 64.36. — Calc. H 0/0, 9.52 ; C 0/0, 64.29. — Subst., 0^{gr},1150 ; Azote humide, 16^{cc},6 ; $t = 15^{\circ}$; $H = 758$ mm. ; $f = 12^{\text{mm}}$,7 ; N 0/0, 16.80. — Calc. N 0/0, 16.66].

b) *Par le nitrile acétylénique* $C^6H^{13}\cdot C\equiv C\cdot CN$. — Nous avons opéré avec 3^{gr},40 de nitrile hexylpropiolique et avec les mêmes doses de chl. d'hydroxylamine, de sodium et d'alcool méthylique que dans le cas du nitrile amylpropiolique. On obtient une huile rougeâtre, qui, traitée par l'anhydride acétique, fournit 2 gr. de dérivé acétylé, fondant à $82,5-83^{\circ}$, après purification dans un mélange d'éther et de ligroïne légère. Le mélange de ce produit avec le dérivé acétylé obtenu ci-dessous en partant du nitrile β -cétonique fond à $82-83^{\circ}$.

Dérivé acétylé $C^9H^{12}N^2O\cdot CO\cdot CH^3$. — Ce corps s'obtient de la même façon que le dérivé acétylé de l'amyliisoxazonimine. Après cristallisation dans un mélange d'éther anhydre et de ligroïne, il se présente en beaux cristaux blancs, fondant à $82,5-83^{\circ}$. [Subst., 0^{gr},1327 ; Azote humide 16 cc. ; $t = 21^{\circ}$; $H = 772$ mm. ; $f = 18^{\text{mm}}$,5 ; N 0/0, 13.89. — Calc. N 0/0, 13.33].

DEUXIÈME PARTIE. — ISOXAZOLONES.

3-Phényl-5-Isoxazolone



a) *Par le phénylpropiolate d'éthyle* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CO}^2\text{C}^3\text{H}^5$. — A une solution de 1^{er},40 de chl. d'hydroxylamine dans 60 cc. d'alcool absolu, on ajoute une solution de 0^{er},46 de sodium dans 15 cc. du même solvant. On sépare le chlorure de sodium par filtration, et on verse peu à peu dans la liqueur 3^{er},48 de phénylpropiolate d'éthyle. Au bout de 24 heures, on évapore le solvant ; on obtient ainsi un produit solide, qui, après purification par cristallisation dans l'alcool, présente les caractères de la phénylisoxazolone déjà préparée par Hantzch en traitant le benzoylacétate d'éthyle par le chlorhydrate d'hydroxylamine (*D. ch. G.*, t. 24, p. 502). Le corps est en effet peu soluble à froid, assez soluble à chaud dans l'éther, l'alcool, l'alcool méthylique, le benzène : il est très peu soluble dans l'eau et la ligroïne légère. Bien purifié, il fond à 151° avec décomposition.

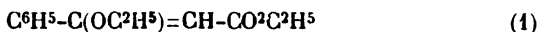
Nous en avons préparé le sel ammoniacal, déjà décrit par Hantzch (*loc. cit.*), soit en dissolvant le corps dans l'ammoniaque aqueuse, soit en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans la solution étherée de phénylisoxazolone. Ce sel, qui fond à 168-169° avec décomposition, est assez difficilement soluble dans l'eau, même à chaud ; sa solution aqueuse se colore par le perchlorure de fer en rouge lie de vin.

Enfin, pour compléter l'identification, nous avons préparé le dérivé isonitrosé, déjà obtenu par Claisen et Zedel (*D. ch. G.*, t. 24, p. 142) en faisant agir l'acide azoteux naissant sur une solution alcoolique de phénylisoxazolone. Le corps fond à 143° en se décomposant. Il est soluble dans la soude, en donnant une solution rose hélianthine.

b) *Par l'amide phénylpropiolique* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CONH}^2$. — 3^{er},65 d'amide phénylpropiolique ont été dissous dans 10 gr. d'alcool méthylique, et traités par 3 fois la quantité théorique d'une solution méthylique d'hydroxylamine préparée à la façon habituelle. La liqueur est chauffée à reflux pendant 5 heures. Après évaporation du solvant, il reste 3 gr. d'un produit cristallisé légèrement coloré, qui

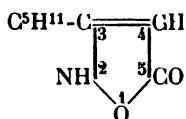
n'est autre que le sel ammoniacal de la phénylisoxazolone sensiblement pur. La solution aqueuse de ce sel, additionnée d'acide acétique en léger excès, nous a fourni un précipité cristallisé blanc, fondant à 150-151° avec décomposition, et qui est identique à la phénylisoxazolone.

c) *Par le β-éthoxy-cinnamate d'éthyle*. — Une solution de 2^{gr},20 d'éthoxy-cinnamate d'éthyle



dans 5 gr. d'alcool méthylique a été traitée par 2 fois la quantité théorique d'hydroxylamine en solution méthylique, et la liqueur a été chauffée à reflux pendant 10 heures. Le solvant ayant été chassé par évaporation, il reste une masse cristalline huileuse, qu'on a purifiée par essorage sur plaque poreuse et cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi 0^{gr},60 de phénylisoxazolone, que nous avons identifiée par son point de fusion.

3-Amyl 5-Isoxazolone



a) *Par le caproïlacétate d'éthyle* $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{-CO-CH}^3\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. — On mélange 0^{gr},90 de caproïlacétate d'éthyle avec une solution de 0^{gr},50 de chl. d'hydroxylamine dans 6 cc. d'ammoniaque aqueuse concentrée ; on obtient immédiatement une liqueur claire. Au bout de 18 heures, on évapore dans le vide sulfurique ; il reste un résidu pâteux, rougeâtre, qui, essoré sur plaque poreuse, laisse 0^{gr},60 de cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 174-175° avec décomp. Le corps est très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther et dans l'eau, très peu soluble dans le benzène, d'où il se dépose par refroidissement en bâtonnets plus ou moins réguliers. Sa solution alcoolique donne, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge foncé ; la solution aqueuse donne dans le même cas un précipité bleu violacé.

Il possède la composition centésimale du sel ammoniacal de l'amyloisoxazolone $\text{C}^5\text{H}^{12}(\text{NH}^4)\text{NO}^2$. [Subst., 0^{gr},2806 ; H²O, 0^{gr},2349 ;

(1) Le β-éthoxy-cinnamate d'éthyle a été obtenu par l'un de nous en faisant agir l'éthylate de sodium sur le phénylpropiolate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. (Ch. Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 31, p. 515.)

CO_2 , 0^{gr},5783 ; H 0/0, 9.30 ; C 0/0, 56.20. — Calc. H, 9.30 ; C 0/0, 55.81. — Subst., 0^{gr},1398 ; Azote humide, 19^{cc},6 $t=19^\circ$; H=763 mm. ; $f=16^{\text{mm}}$,3 ; N 0/0, 16.09. — Calc. N 0/0, 16.22].

Les acides en libèrent un produit que nous n'avons pu réussir à faire cristalliser, et qui doit être de l'amyliisoxazolone impure. L'emploi de l'acide oxalique est particulièrement commode : on dissout le sel ammoniacal dans 30 fois son poids d'eau additionnée de 1/10^e d'alcool ; on traite cette solution par la quantité calculée d'acide oxalique dissous dans 15 parties d'eau ; il se fait aussitôt un précipité laiteux abondant. On agite le tout à l'éther, on lave la solution étherée à l'eau, et on la dessèche sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant, il reste, en proportion sensiblement théorique, une huile jaune-brun, qui se prend peu à peu en une masse cireuse solide. Ce produit se dissout immédiatement dans l'ammoniaque aqueuse en donnant une liqueur claire, d'où il est reprecipitable par les acides. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, le benzène, l'éther, très peu soluble dans la ligroïne légère et dans l'eau. Le perchlorure de fer fournit, avec sa solution dans l'alcool à 95°, une coloration bleue, et, avec sa solution dans l'alcool à 45°, un trouble bleu violacé.

Nous avons préparé le dérivé benzoylé de l'amyliisoxazolone en traitant le produit brut par le chlorure de benzoyle et la soude, à la manière ordinaire. Après cristallisation dans l'éther, où il est peu soluble, il se présente en fins bâtonnets blancs, fondant à 72-73°. Le corps est très soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, assez soluble dans le benzène. [Subst., 0^{gr},2530 ; H_2O , 0^{gr},1598 ; CO_2 , 0^{gr},6449 ; H 0/0, 7.01 ; C 0/0, 69.52. — Calc. H 0/0, 6.56 ; C 0/0, 69.49. — Subst., 0^{gr},1832 ; Azote humide, 9^{cc},1 ; $t=16^\circ$; H=772 mm. ; $f=13^{\text{mm}}$,5 ; N 0/0 5.85. — Calc. N 0/0, 5.40].

b) *Par l'amylopropiolate d'éthyle* $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. — On chauffe à reflux pendant quelques heures l'amylopropiolate d'éthyle (1 mol.) avec de l'hydroxylamine (1 mol.) en solution méthylique ; après évaporation du solvant, il reste une masse pâteuse, qu'on lave à l'éther ; on obtient ainsi un produit fondant à 174-175°, identique au sel ammoniacal de l'amyliisoxazolone

c) *Par l'amylopropiolamide* $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CONH}_2$. — On a traité l'amide par un excès (2 mol.) d'hydroxylamine en solution méthylique. La liqueur a été chauffée à reflux pendant 5 heures. On évapore le solvant et l'on obtient un résidu pâteux, qui, après essorage sur plaque poreuse et cristallisation dans le benzène, a

fourni le sel ammoniacal de l'amyloxazolone fondant à 174-175° en se décomposant.

En changeant le mode opératoire, nous avons obtenu un autre résultat. On a chauffé à reflux, pendant 5 heures, 13^{gr},90 d'amide avec un excès 2 mol. d'hydroxylamine en solution dans 100 cc. d'alcool méthylique. Après avoir chassé les trois quarts du solvant par distillation, on verse le résidu dans son poids d'eau ; il ne se fait aucun précipité. On ajoute à la liqueur un léger excès d'acide chlorhydrique ; une huile se précipite, qu'on épuise aussitôt à l'éther. La liqueur éthérée, après lavage à l'eau et dessiccation sur du sulfate de soude anhydre, abandonne à l'évaporation 12^{gr},20 d'une huile que nous n'avons pu faire cristalliser. Cette huile est très soluble dans l'ammoniaque aqueuse ; sa solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge violacé.

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans la solution éthérée de ce produit (10 gr.), il se fait un précipité jaune (8 gr.), qui, même après lavage à l'éther et au chloroforme, où il est très peu soluble, fond à 100-110° en se décomposant. Le corps se dissout assez facilement dans l'eau froide, et sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer un précipité de couleur lie de vin. Ce produit est sans doute un isomère du sel ammoniacal de l'amyloxazolone, dont il possède la composition centésimale.]Subst., 0^{gr},2779 ; H²O, 0^{gr},2352 ; CO², 0^{gr},5742 ; H 0/0, 9.40 ; C 0/0, 56.35. — Calc. H 0/0, 9.30 ; C 0/0, 55.81. — Subst., 0^{gr},0785 ; Azote humide, 10^{cc},3 ; $t = 12^\circ$; $H = 772$ mm. ; $f = 10^{mm},4$; N 0/0, 15.76. — Calc. N 0/0, 16.22].

d) *Par la caproïlacétamide* C⁵H¹¹-CO-CH³-CONH². — La caproïlacétamide (1 mol.) a été traitée par un léger excès (1 mol. + 1/3 mol.) d'hydroxylamine en solution dans l'alcool méthylique. Après avoir chauffé la liqueur à reflux pendant 6 heures, et évaporé ensuite le solvant, nous avons obtenu un résidu pâteux, qui, après essorage sur plaque poreuse et cristallisation dans le benzène, a fourni le sel ammoniacal de l'anylisoxazolone, fondant à 174-175° en se décomposant.

En changeant les conditions de l'expérience, nous avons obtenu, comme dans le cas de l'amylopropiolamide, un résultat différent.

On traite l'amide (1^{gr},57) par le chlorhydrate d'hydroxylamine (1 gr.) en solution dans l'alcool méthylique (60 cc.). Après 12 heures de contact, à froid, le solvant est évaporé ; il reste une huile qu'on dissout dans l'ammoniaque aqueuse ; l'excès d'ammoniaque et d'eau sont éliminés dans le vide sulfurique. Le résidu pâteux

obtenu, de couleur jaune clair, est purifié par cristallisation dans l'éther et le benzène. Il fond à 100-105°, avec décomposition, et présente les caractères généraux du produit particulier que nous avons obtenu plus haut, à partir de l'amypropiolamide.

Il nous a été impossible de poursuivre l'étude de ce composé, faute de matière première.

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Application de la méthode des densités limites aux gaz liquéfiables ; Ph.-A. GUYE (*C. R.*, t. 144, p. 1360 ; 17. 6. 1907).

Sur le poids atomique absolu du chlore ; G.-D. HINRICHES (*C. R.*, t. 145, p. 58 ; 1.7.1907). — L'auteur examine et discute les résultats obtenus dans les déterminations du rapport $\frac{\text{AgCl}}{\text{Ag}}$ faites depuis Berzélius jusqu'à nos jours. Il en conclut que les poids atomiques de Ag et de Cl sont représentés exactement par les nombres 108 et 35.5.

R. MARQUIS.

Sur le poids atomique de l'azote ; Daniel BERTHELOT (*C. R.*, t. 145, p. 65 ; 1. 7. 1907). — L'auteur passe en revue et critique les différents procédés employés par M. Guye et ses élèves pour déterminer le poids atomique de l'azote. Il ne reconnaît comme méthode directe et précise que celle des densités-limites indiquée par lui en 1898 et qui conduit pour le poids atomique de N à la valeur 14.005, moyenne de trois déterminations récentes. (13,999 d'après N²O, 14,008 d'après NO et 14,008 d'après N².)

R. MARQUIS.

Sur l'échelle des poids moléculaires des gaz ; Daniel BERTHELOT (*C. R.*, t. 145, p. 180 ; 16. 7. 1907).

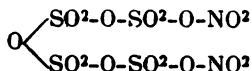
Sur le poids atomique absolu du manganèse ; Gustavus-D. HINRICHES (*C. R.* t. 144, p. 1343 ; 17.6.1907). — L'auteur discute les résultats obtenus par MM. Baxter et Hines dans la détermination du poids atomique du manganèse et conclut à la valeur 55 pour le poids atomique absolu.

R. MARQUIS.

Sur un anhydride mixte de l'acide sulfurique et de l'acide azotique ; Amé PICTET et Georges KARL (*C. R.*, t. 145 p. 238 ; 22. 7. 1907). — L'anhydride azotique se dissout avec dégagement de chaleur dans l'anhydride sulfurique fraîchement distillé et maintenu en fusion. Le produit obtenu distille entre 218° et 220° et cristallise en une masse blanche très dure f. à 124-125°.

On obtient le même corps sous forme d'un ppté blanc cristallin en dissolvant séparément les deux anhydrides dans CCl_4 et mélangeant les deux solutions.

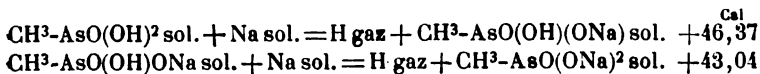
Ce corps est hygroscopique et fume à l'air, il se dissout dans l'eau avec un vif dégagement de chaleur en donnant un mélange des acides SO^4H^2 et NO^3H . Sa composition est exprimée par la formule $(\text{SO}^3)^4\text{N}^2\text{O}^5$ à laquelle correspond la constitution hypothétique.



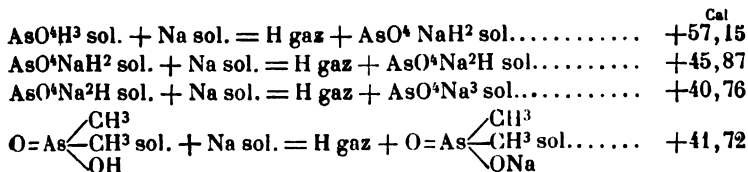
L'action de ce corps sur les composés organiques est énergique. Il agit à la fois comme agent de nitration et de sulfonation. Lorsqu'on l'introduit dans du benzène, il donne un mélange de nitrobenzène et d'ac. benzène-sulfonique. Si l'on verse le benzène sur l'anhydride en excès, on obtient du m-dinitrobenzène. Le naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène n'ont donné que des produits goudronneux. La pyridine est attaquée, mais il ne se fait pas de dérivé nitré.

R. MARQUIS.

Sur l'acide arsénique et les acides méthylarsiniques ; E. BAUD et A. ASTRUC (*C. R.*, t. 144, p. 1345 ; 17.5.1907). — Les auteurs ont mesuré déjà les chaleurs de substitution de Na à H dans les groupes hydroxyles de l'ac. monométhylarsinique et ont obtenu les valeurs suivantes :



Ils ont effectué les mêmes mesures sur les acides arsénique et diméthylarsinique. Les résultats sont les suivants :



Ce qui donne en résumé :

1° Acidité moyenne de l'ac. arsénique.....	+47,92 ^{Cal}
2° Acidité moyenne de l'ac. monométhylarsinique.....	+44,705
3° Acidité moyenne de l'ac. diméthylarsinique.....	+41,72

Les auteurs montrent que ces nombres sont d'accord avec la règle proposée par M. de Forcrand relativement à l'acidité des alcools.

R. MARQUIS.

Préparation du protoxyde de lithium anhydre ; de FORCRAND (*C. R.*, t. 144, p. 1321 ; 17. 6. 1907). — Le protoxyde de lithium anhydre peut s'obtenir en déshydratant l'hydrate LiOH . L'auteur est parti de la lithine pure du commerce qui contient $\text{LiOH} + 0.15 \text{ à } 0.19 \text{ H}^2\text{O}$. Ce corps est placé dans une nacelle de platine au milieu d'un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. En chauffant à 660° , la déshydratation est assez rapide au début, puis elle se ralentit et se termine en 7 à 8 heures. A 780° , on obtient le même résultat final en une heure. A ces températures, on n'observe aucune volatilisation. Celle-ci se produit vers $800\text{--}820^\circ$. L'oxyde anhydre obtenu est blanc, poreux, arborescent, non cristallisé. L'analyse donne exactement Li^2O . Il peut être préparé aussi à partir de l'hydrate cristallisé $\text{LiOH.H}^2\text{O}$.

R. MARQUIS.

Nouveau mode de préparation du protoxyde de lithium anhydre ; sa chaleur de dissolution ; de FORCRAND (*C. R.*, t. 144, p. 1402 ; 24. 6. 1907). — La dissociation du carbonate de lithium a été démontrée par Lebeau qui a indiqué les tensions de 29 mm. à 800° , 91 mm. à 1000° et 300 mm. à 1200° , et qui a montré en outre qu'à 1000° l'oxyde Li^2O formé se volatilisait totalement.

En opérant à $780\text{--}800^\circ$ dans un courant d'hydrogène, l'auteur a pu réaliser la décomposition totale de CO^3Li^2 sans volatilisation de Li^2O et obtenir ainsi cet oxyde, anhydre, pur, sous forme d'une masse incolore et translucide.

La chaleur de dissolution de Li^2O dans 4 l. d'eau à 150° est $+31^{\text{cal}},200$. Cette quantité varie avec la température (de $0^{\text{cal}},098$ par degré environ pour les temp. comprises entre 10° et 20°) et avec la dilution.

R. MARQUIS.

Chaleur de formation des protoxydes alcalins ; E. RENGADE (*C. R.*, t. 145, p. 236 ; 22. 7. 1907). — Les chaleurs de formation des oxydes anhydres des métaux alcalins se calculent

facilement si l'on mesure les effets thermiques relatifs : 1° à l'action du métal alcalin sur un excès d'eau, 2° à la dissolution dans un excès d'eau du protoxyde anhydre correspondant. Les premiers nombres ont été déterminés par divers observateurs. L'auteur a déterminé les seconds et a trouvé les chaleurs de dissolution suivantes : pour Na^2O , 56^{cal} ,5 ; pour K^2O , 75^{cal} ,0 ; pour Rb^2O , 83^{cal} ,0 ; pour Cs^2O , 80^{cal} ,6. On déduit les chaleurs de formation suivantes : Na^2O , 97^{cal} ,7 ; K^2O , 84^{cal} ,8 ; Rb^2O , 82^{cal} ,4 ; Cs^2O , 91^{cal} ,5. On voit que les chaleurs d'hydratation et de dilution des protoxydes anhydres croissent régulièrement de Na à Rb. Mais Cs donne un nombre sensiblement égal, plutôt un peu plus faible. La chaleur de formation diminue de Na à K, varie très peu de K à Rb et augmente fortement de Rb à Cs. Il n'y a donc pas variation progressive et toujours dans le même sens de l'énergie d'oxydation quand on s'élève dans la série des métaux alcalins rangés par ordre de poids atomiques croissants.

R. MARQUIS.

Sur la solubilité de l'alumine dans le sulfure d'aluminium et de la magnésie dans le sulfure de magnésium ; Marcel HOUDARD (*C. R.*, t. 144, p. 1349 ; 17. 6. 1907). — L'alumine se dissout dans le sulfure d'aluminium fondu au four électrique et se sépare par refroidissement sous forme de cristaux rhomboédriques incolores. La magnésie se dissout dans les mêmes conditions dans le sulfure de magnésium et se sépare en octaèdres cubiques d'une densité de 3.579 à 3.582.

R. MARQUIS.

Sur la préparation et les propriétés des borures de fer Fe^2Bo et FeBo^2 ; BINET du JASSONNEIX (*C. R.*, t. 145, p. 121 ; 8. 7. 1907). — Le composé Fe^2Bo a été isolé de fontes borées contenant 7 0/0 environ de Bo par une attaque prolongée, à froid, par HCl dilué. Ce composé est en cristaux prismatiques allongés, gris d'acier, d'une densité de 7.37 à 18°. Il ne s'oxyde dans l'air sec qu'au rouge naissant, mais il est rapidement altéré à froid dans l'air humide. Il se dissout très lentement à chaud dans HCl ét. ou conc. qui ne l'attaque pas à froid ; il se comporte de la même manière avec l'ac. SO^4H^2 ; l'ac. nitrique ét. le dissout à chaud, l'acide concentré l'attaque très vivement à froid.

Le composé FeBo^2 , qui n'a pu être préparé dans le four électrique à arc qu'accompagné d'une quantité assez considérable de borure de carbone, représente la limite supérieure de la combinaison de Fe avec Bo en présence de carbone. Il a l'aspect d'une fonte jaunâtre, très dure, rayant le quartz, et très friable.

Après porphyrisation et lévigation au bromoforme, le produit ne contenant plus que 2 0/0 de borure de carbone forme une poudre métallique de densité 5 à 18°. Il n'est pas attaqué par HCl étendu, HCl conc. l'attaque très lentement à chaud. L'ac. NO_3H le dissout facilement en laissant un résidu de borure de carbone. Il s'oxyde très lentement à l'air humide.

R. MARQUIS.

Sur les divers états moléculaires du sulfate ferrique anhydre et hydraté ; A. RECOURA (*C. R.*, t. 144, p. 1427 ; 24. 6. 1907). — L'auteur a déjà fait connaître (*Bulletin*, t. 33, p. 1325) deux sulfates hydratés isomères $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, l'un jaune, l'autre blanc. Si l'on maintient le sulfate hydraté blanc à une temp. un peu inférieure à 100°, il perd 6 moléc. d'eau. Si l'on élève progressivement la temp. à 175°, on le déshydrate complètement. Le sulfate anhydre ainsi obtenu est jaune brun clair. Il diffère du sulfate anhydre habituel en ce qu'il se dissout dans l'eau en quelques minutes. La dissolution ainsi obtenue est d'ailleurs identique à celle que fournit le sulfate anhydre habituel. Ce nouveau sulfate anhydre se dissout aussi beaucoup plus rapidement que l'autre dans l'alcool à 90°. Exposé à l'air humide, il s'hydrate beaucoup plus rapidement que le sulfate anhydre habituel et donne une troisième variété hydratée jaune brun. — *Sulfate hydraté jaune brun* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Il s'obtient comme on vient de le voir et aussi en déshydratant le sulfate hydraté blanc à une temp. un peu inférieure à 100°. Cette variété se distingue des autres par le caractère suivant : tandis que le sulfate jaune est dédoublé par l'alcool à 90°, en sulfate acide et sulfate basique et que le sulfate blanc s'y dissout sans décomposition, mais avec une grande lenteur, le nouveau sulfate s'y dissout très rapidement.

R. MARQUIS.

Sur un mode général de préparation des bromures métalliques anhydres, à partir des oxydes ; F. BOURION (*C. R.*, t. 145, p. 243 ; 22. 7. 1907). — L'auteur transforme les oxydes en bromures anhydres en les traitant, à une temp. qui ne dépasse pas le rouge, par de l'ac. HBr entraînant une petite quantité de vapeur de chlorure de soufre. Il a ainsi préparé les bromures connus ThBr_4 , CrBr_3 , NiBr_2 , CoBr_2 , NdBr_3 , CeBr_3 et ceux, nouveaux, de lanthane LaBr_3 , de samarium SmBr_3 , de praséodyme PrBr_3 , de gadolinium GdBr_3 , de dysprosium DyBr_3 , d'ytterbium YtBr_3 et de terbium TbBr_3 . Il a obtenu, en outre, un oxybromure de thorium ThOBr_2 .

R. MARQUIS.

Combinaisons du silicium et du molybdène. Bisiliciure de molybdène ; Ed. DEFACQZ (*C. R.*, t. 144, p. 1424 ; 24. 6. 1907).

— En chauffant au four électrique (pendant 1 m. 40 s. avec un courant de 800 à 900 amp. sous 5 volts) un mélange de siliciure de cuivre à 50 0/0 (90 p.) et de molybdène amorphe (10 p.), on obtient un culot gris d'acier parfaitement fondu qui se brise sous le choc suivant les plans de clivage en belles lames larges et brillantes. Cette masse est traitée alternativement par NO^3H au 1/10 puis par NaOH ét. jusqu'à ce qu'on obtienne par désagrégation un produit cristallisé. On fait alors bouillir avec de la soude étendue de son volume d'eau puis on lave à l'eau, traite par HCl conc. puis par HF et lave finalement à l'eau.

Le siliciure Si^2Mo ainsi obtenu est en cristaux gris très clair qui au microscopie paraissent être des aiguilles formées d'agréga-t-d'octaèdres placés les uns au bout des autres et perpendiculairement à une aiguille prismatique servant d'axe et constituée de la même façon. La densité de ce siliciure est 6.2 à 0°. Il n'est pas magnétique. Le chlore l'attaque avec incandescence à 350-400°. Chauffé à l'air au chalumeau, il n'est pas altéré. Au bain marie, les acides sont sans action sauf l'eau régale fluorhydrique qui le dissout. Les alcalis ou les carbonates fondus l'attaquent rapidement ainsi que les azotates et chlorates alcalins. R. MARQUIS.

Sur une combinaison molybdo-uranique ; André LANCIEU (*C. R.*, t. 144, p. 1434 ; 24. 6. 1907). — Quand on fait agir le molybdate d'ammonium sur l'azotate d'uranyle, on obtient un ppté de composition MoO^4UrO^2 . C'est une poudre blanche amorphe insol. dans les solvants neutres. Les alcools méthylique et éthylique et l'acide acétique la transforment en molybdate uraneux. Par ébullition avec les bases, elle passe au rouge brique, puis donne un oxyde vert. Elle est sol. dans les acides minéraux et y détermine une fluorescence jaune verdâtre.

Convenablement insolé, ce corps devient jaune d'or, insol. dans l'ac. nitrique qui le blanchit seulement. L'alcool éthylique ne le réduit plus.

La radioactivité de ce corps est très supérieure à celle de l'azotate d'uranyle et sensiblement égale à celle du bromure de baryum et de radium (activité 40). R. MARQUIS.

Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer ; G. MALFITANO et L. MICHEL (*C. R.*, t. 145, p. 185 ; 16. 7. 1907).

Etude sur les alliages de cobalt et d'étain ; F. DUCELLIER (*C. R.*, t. 144, p. 1432 ; 24.6.1907). — L'auteur a réalisé 3 alliages contenant respectivement 80, 89 ; 89, 38 et 92, 91 0/0 de Sn. Par des attaques convenables à l'acide nitrique bouillant à 25 0/0 et à la potasse fondue, il a pu en isoler le composé CoSn . C'est une poudre grise non magnétique de densité 8,950 à 0°. Le chlore l'attaque au rouge. L'oxygène réagit également et avec incandescence. La vapeur de soufre donne au rouge des sulfures fondus, sans incandescence. Les acides HCl et SO^4H^2 dissolvent complètement l'alliage. L'ac. NO^3H ét. ne l'attaque pas. Les carbonates alcalins et les alcalis fondus ne l'attaquent que lentement. Les oxydants fondus, azotates et chlorates, l'oxydent difficilement.

R. MARQUIS.

Sur les combinaisons du nickel et du cobalt avec le bore ; BINET du JASSONNEIX (*C. R.*, t. 145, p. 240 ; 22.7.1907). — Les fontes de cobalt qui contiennent environ 5 0/0 de bore, abandonnent, quand on les traite par HCl chaud, un résidu cristallisé formé de petites aiguilles gris d'acier, de densité 7.9 à 20°. Ces aiguilles constituent le composé Co^3Bo . Elles sont attaquées vivement par NO^3H et s'oxydent faiblement à l'air humide.

Des fontes de nickel à 5 0/0 de Bo, on a pu isoler le composé Ni^2Bo sous forme d'une poudre métallique composée de petits cristaux aciculaires très fins. Sa densité est de 8,0 à 20°. L'acide azotique l'attaque vivement, l'air humide l'oxyde à la longue.

Il n'a pas été possible de préparer des fontes borées de Ni et de Co contenant plus de 27 0/0 de Bo. Les composés CoBo^2 et NiBo^2 qui contiennent 27.1 et 27.2 de Bo constituent la limite supérieure de la combinaison du bore avec le cobalt et le nickel.

R. MARQUIS.

Action du chlore et du chlorure de soufre sur les terres rares ; F. BOURION (*C. R.*, t. 145, p. 62 ; 1. 7. 1907). — M. Matignon et l'auteur ont montré (*Bulletin*, t. 31, p. 819) que le mélange de chlore et de chlorure de soufre transformait les oxydes métalliques en chlorures, parfois en oxychlorures.

L'application de cette méthode a été faite à divers oxydes rares et on a obtenu : ZrCl^4 en cristaux blancs, GCl^3 en aig. blanches, TiCl^4 en même temps qu'un oxychlorure titanique, LaCl^3 , CeCl^3 , EuCl^3 , GdCl^3 et TbCl^3 , blancs, DyCl^3 jaune clair. Les quatrièmes derniers de ces chlorures sont confusément cristallins, à peine vola-

tils au voisinage de leur point de fusion. Leur sol. aqueuse étendue est incolore et donne une légère teinte vineuse au tournesol.

En traitant les chlorures de gadolinium et de dysprosium fondus par un courant d'air sec, on obtient les oxychlorures GdOCl et DyOCl , le premier en une masse blanche amorphe, le second en écailles jaune verdâtre. Ces oxychlorures ne sont pas volatils au rouge vif. Ils ne se dissolvent que lentement dans les acides SO^4H^2 et NO^3H étendus.

R. MARQUIS.

Sur l'oxydation électrolytique du platine ; C. MARIE (*C. R.*, t. 145, p. 117 ; 8. 7. 1907). — L'auteur, au cours d'électrolyses nécessitant l'emploi d'anodes de platine, a remarqué la coloration brune de ces anodes, signalée déjà par Kohlrausch. Ce brunissement résulte d'une oxydation superficielle. Les anodes ainsi brunies, traitées par une sol. étendue de KI acidulée par HCl , colorent cette sol. en rouge et provoquent la mise en liberté d'iode. Dans les solutions colorées obtenues, on peut caractériser le platine et même le doser colorimétriquement. Les résultats ont été d'accord avec ceux fournis par la pesée des électrodes. Les variations de poids sont d'ailleurs faibles : pour 4 électrodes de 100cm^2 , 40cm^2 , 6cm^2 et 0cm^2 ,₃ qui avaient servi d'anodes pendant 12 h. avec un courant de 2 amp. dans une sol. d'ac. SO^4H^2 normal, elles ont été respectivement de 8/10, 5/10, 2.5/10 et 1/10 de milligramme.

Les mêmes résultats ont été obtenus par l'électrolyse de solutions des acides NO^3H , PO^4H^3 , HCl ou de sol. de NaOH .

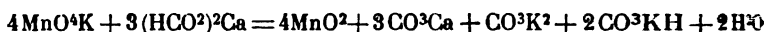
L'auteur pense que, même en l'absence de courant, le platine s'oxyde superficiellement par simple contact avec des sol. de corps oxydants comme le permanganate ou le persulfate de Na . Il se propose de le démontrer expérimentalement.

R. MARQUIS.

Sur le dosage de l'acide phosphoreux ; C. MARIE et A. LUCAS (*C. R.*, t. 145, p. 60 ; 1. 7. 1907). — La méthode employée consiste à oxyder l'ac. phosphoreux, en solution alcaline, par le permanganate titré en excès. On ajoute ensuite un excès connu d'une sol. fortement acide de sel de Mohr et l'on titre l'excès de sel ferreux au permanganate. Les auteurs conseillent de ne pas employer comme alcali la soude, parce que les soudes du commerce même pures possèdent un pouvoir réducteur plus ou moins important. Il faut employer du carbonate de potasse préalablement chauffé au rouge.

Pour titrer le permanganate, il est convenable, afin de se placer dans les mêmes conditions que pour le dosage, d'employer le for-

miat de chaux en sol. alcaline ; l'équation d'oxydation est la suivante :



L'opération s'effectue de la même façon que le dosage d'acide phosphoreux.

R. MARQUIS.

Remarque relative à la recherche du calcium ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 144, p. 1342, 17. 6. 1907). — A propos d'une note de H. Flanders, publiée en 1906 dans le *Journ. amer. Chem. Soc.*, l'auteur rappelle qu'il a indiqué, en 1895, l'emploi du ferrocyanure de K en présence d'une forte quantité de sel ammoniac pour déceler le calcium en présence du strontium.

R. MARQUIS.

Iodure mercurique : calorimétrie et cryoscopie ; GUINCHANT (*C. R.*, t. 145, p. 68 ; 1. 7. 1907). — Les mesures effectuées par l'auteur ont permis de calculer les constantes suivantes : chaleur latente de fusion à 250° L = 9.79. Chaleur spécifique de HgI^2 solide rouge : 0.0406. Chaleur spécifique de HgI^2 solide jaune : 0.0446. Chaleur spécifique de HgI^2 fondu : 0.0554. Chaleur de transformation de 1 kg. d'iodure jaune en iodure rouge à 130° : 1^{cal}, 53.

La chaleur de fusion précédente donne pour la constante cryoscopique la valeur théorique $K = \frac{0.0198 \text{ T}^2}{L} = 550$. Sa valeur expérimentale, déterminée en étudiant la température de congélation de sol. diluées d'iodures de Pb, Ag, K, Hg dans HgI^2 , concorde avec la valeur théorique. L'oxyde HgO et les chlorures Hg^2Cl^2 et HgCl^2 donnent, en dissolution dans HgI^2 , la même anomalie que les sels en dissolution dans l'eau : le poids moléculaire déduit de la valeur normale de K est beaucoup trop petit, ou la valeur de K calculée avec le poids moléculaire normal est beaucoup trop grande.

R. MARQUIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 NOVEMBRE 1907.

Présidence de M. BOUVEAULT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résident :

M. MUELLER (Justin), ingénieur chimiste, 96, boulevard Pereire, présenté par MM. HALLER et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. le docteur von VIETINGHOFF-SCHEEL, rédacteur en chef de la *Chemiker Zeitung*, Verlag der Chemiker Zeitung, Otto von Halem, Cöthen (Anhalt), présenté par MM. BOUVEAULT et BÉHAL.

M. SCHÖBER (William B.), professor of chemistry Lehigh University South Bethlehem, Pennsylvania (Etats-Unis), présenté par MM. BOUVEAULT et BÉHAL.

M. SATISH CHANDRA SARRU, 19-2, Chaku Khansama's Lane, Mirzapur Street, Calcutta (Indes), présenté par MM. BOUVEAULT et BÉHAL.

M. LE BAILLIFF, pharmacien de 1^{re} classe, 125, rue de Paris, à Palaiseau, présenté par MM. COUSIN et BRENANS.

M. JANTSCH, docteur de l'Université de Zurich, Reichenberg (Bohême), présenté par MM. URBAIN et GRINER.

M. DAUFRESNE (Maurice), interne en pharmacie, hôpital Boucicaud, Paris, présenté par MM. TIFFENEAU et BÉHAL.

M. BERGER a déposé un pli cacheté, à la date du 8 novembre.

M. BOUGAULT a présenté un pli cacheté, à la date du 8 novembre.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Jaubert ;

SOC. CHIM., 4^e SÉR., T. I, 1907. — Mémoires.

70

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach ;

Les 61^e et 62^e fascicules du deuxième supplément au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de A. Wurtz ;

M. A. HALLER fait, en son nom et en celui de M. Ch. Girard, hommage à la Société du *Memento du Chimiste* (1), recueil qui, sous une forme nouvelle et considérablement étendue, constitue en quelque sorte une réédition de l'*Agenda du Chimiste* dont la publication a cessé avec l'année 1898.

Dû à la collaboration active et éclairée de MM. de Brévans, Charon, Dugoujon, Genin, de Gramont, Griner, Laroche, Matignon, Persoz, Pons, de Raczkowski, Rocques, Sanglé-Ferrière et Truchon, ce volume contient un ensemble de documents indispensables à tous les chimistes, qu'il s'agisse des chercheurs, des analystes ou des industriels.

Il est divisé en plusieurs chapitres qui contiennent :

Le premier, une série de documents physiques et mathématiques ;

Le deuxième, des documents relatifs à la chimie pure ;

Le troisième, des renseignements divers relatifs à la chimie appliquée et à l'industrie.

Cette dernière partie de l'ouvrage surtout a été l'objet d'un développement particulier et les auteurs espèrent que, sous cette nouvelle forme, le recueil ne le cédera en rien comme intérêt à son aîné, et qu'il recevra des hommes de science le même accueil favorable.

M. Haller présente ensuite, au nom de M^{me} Z. Roussin et de ses enfants, un volume intitulé : *Le chimiste Z. Roussin*, dû à la collaboration de MM. A. Balland, D. Luizet et H. Chasles.

Ce volume est divisé en trois parties.

Dans la première, M. H. Chasles retrace les débuts du savant, ses premières études et ses divers succès dans la carrière pharmaceutique. Cette biographie contient même un épisode émouvant dont les différentes phases et l'issue sont toutes à l'honneur du pharmacien militaire.

Dans la seconde partie, M. Luizet, ancien collaborateur de Roussin, donne un résumé des travaux du maître sur les matières colorantes, et fait ressortir l'influence qu'ont exercée sur le développement des colorants artificiels, notamment sur les colorants azoïques, la découverte des premières de ces couleurs.

(1) DUNOD et E. PINAT, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris.

La troisième partie, due à la plume de M. Balland, est consacrée à l'exposé des nombreux mémoires et notes que Roussin a publiés sur les sujets les plus divers, qui lui ont été soumis comme expert et collaborateur de Tardieu, et aussi comme membre des différentes commissions d'hygiène et de l'armée.

Roussin a fait partie d'un des premiers conseils qui aient été constitués à la *Société chimique* à ses débuts et, pendant la première période de son activité scientifique, ses mémoires les plus importants, comme ceux concernant le nitrosulfure de fer et la naphthazarine, ont figuré dans notre *Bulletin*.

M. TIPPENEAU fait hommage à la Société de sa thèse de doctorès en sciences intitulée : *Carbures benzéniques à chaîne latérale pseudo-allylique (méthovinylobenzène et ses homologues)*, étude de quelques migrations moléculaires.

M. BOUVEAULT informe la Société de la mort du professeur Atwater (Wilbur Olin) et rappelle ses travaux, en particulier ceux sur la valeur calorimétrique des aliments.

M. P. BRETEAU, au nom de M. H. Leroux et en son nom, expose une méthode relative au dosage rapide du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques. Après avoir indiqué comment les dispositifs de Denstedt, Morse et Taylor, Carrasco et Plancher paraissent pourvoir à des exigences particulières de la combustion des matières organiques, il décrit le dispositif utilisé dans lequel interviennent simultanément les organes auxquels les procédés précités doivent séparément leur supériorité spéciale.

Les résultats obtenus sont des plus satisfaisants.

M. Breteau, à propos de la note de M. Berg, *sur l'analyse d'alliages plomb-étain, etc.*, indique les très bons résultats de la méthode de fusion soufre et carbonate alcalin, qu'il emploie depuis longtemps et qu'on trouve dans le *Traité de Frésenius*. Il signale qu'il l'a décrite dans son ouvrage *sur les falsifications alimentaires*.

M. VALEUR expose, en son nom et en celui de M. Moureu, leurs recherches sur la spartéine.

M. COPAUX a fait l'étude chimique et cristallographique du silicomolybdate de potassium et d'argent. Ce sel cristallise avec

14 molécules d'eau en prismes tricliniques, dont la couleur est rouge et toute différente de la couleur jaune des silicomolybdates de potassium et d'argent qui le composent.

Sa coloration particulière n'est pas le résultat d'une modification chimique. Un autre hydrate du même sel, cristallisant avec $30 \text{ H}_2\text{O}$, possède en effet la couleur jaune normale des silicomolybdates, et, par simple efflorescence, devient rouge et repasse à l'hydrate à $14 \text{ H}_2\text{O}$.

L'anomalie observée est donc un effet de structure cristalline, analogue en quelque mesure au cas du polychroïsme, où un même individu cristallin se montre différemment coloré suivant trois directions perpendiculaires entre elles.

MM. G. GRINER et G. URBAIN ont fait l'analyse chimique et spectrographique de la substance appelée *bauxium* par M. Bayer et considérée par ce chimiste comme un nouvel élément. Il résulte de cette analyse que le bauxium est un mélange de vanadium et de tungstène.

M. G. URBAIN, en poursuivant ses recherches sur les phosphorescences cathodiques des composés des terres rares, a constaté que le sulfate de gadolinium terbifère présente les bandes de phosphorescence que sir W. Crookes a attribuées les unes aux méta-éléments G- β et G- δ , les autres à des éléments nouveaux, ionium et incognitum.

L'on ne saurait donc douter que ces éléments de sir W. Crookes s'identifient avec le terbium. Les faits observés n'établissent aucunement la complexité du terbium tel que M. G. Urbain l'a défini récemment. Ils s'interprètent suffisamment en admettant que le système phosphorescent, sulfate de gadolinium-terbium, change de phosphorescence lorsque l'on fait varier les proportions relatives du gadolinium et du terbium.

Les faits observés jusqu'ici proviennent de l'observation de termes consécutifs de fractionnements. Pour résoudre complètement ce problème, l'auteur a entrepris une série d'expériences directes à partir du gadolinium pur et du terbium pur. Il publiera prochainement les résultats de ces expériences synthétiques.

M. G. Urbain expose la longue série d'expériences et de mesures qui lui ont permis d'établir que l'ytterbium de Marignac est un mélange de deux éléments : le néo-ytterbium et le lutécium, qui diffèrent l'un de l'autre et par leurs poids atomiques et par leurs spectres de lignes et de bandes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 167. — Sur les réactions de la cuve de nickelage;
par M. André BROCHET.**

Le nickelage est une opération fort répandue à l'heure actuelle, mais dont la théorie n'a été que peu étudiée.

Ses réactions complexes, capricieuses en apparence, peuvent cependant être régulièrement définies.

Contrairement au dépôt de cuivre qui se fait bien en milieu fortement acide, celui de nickel demande la neutralité du bain. Cependant une légère acidité donne un dépôt plus blanc, mais la présence de l'acide libre, c'est-à-dire des ions H^+ , provoque un dégagement d'hydrogène à la cathode et le dépôt lève sous forme d'écailles dès qu'il a une faible épaisseur.

Ce *levage* est dû à l'occlusion de l'hydrogène, lequel existe d'ailleurs toujours dans les dépôts de nickel et de cobalt électrolytiques.

En présence de sulfates, on constate la mise en liberté d'acide sulfurique et un dégagement d'oxygène. Cela tient à ce que le nickel est passif et se comporte comme une anode insoluble. La passivité décroît au fur et à mesure que l'acidité augmente. Elle n'existe pas pour les chlorures.

L'électrolyse des sels de nickel donne de mauvais résultats s'ils sont seuls. Dans le cas du chlorure, il se dépose sur la cathode de l'hydrate d'oxyde de nickel plus ou moins mélangé d'oxychlorure; avec le sulfate, cet hydrate ne se forme pas du fait de l'acidité provenant de la passivité de l'anode.

La présence des sels alcalins est donc nécessaire pour la bonne marche de l'opération. Ils donnent avec le sulfate de nickel des sels complexes qui se dissocient en cations $(NH_4)^+$ par exemple (1) et en anions $(SO_4)^2Ni''$. Ces derniers ont leur charge neutralisée par celle des ions Ni^{++} fournis par l'anode. Il y a formation de sulfate de nickel, en outre, comme nous l'avons vu, d'oxygène et d'acide sulfurique.

(1) W. PFANHAUSER. *Zeitsch. f. Elektroch.*, t. 7, p. 698; 1901.

On observe enfin sur les anodes un dépôt de peroxyde de nickel résultant de la formation intermédiaire de sulfate nickelique instable.

L'addition de nitrates alcalins au sulfate de nickel ne modifie pas la passivité de l'anode, mais il n'y a plus à la cathode ni dépôt de nickel, ni dégagement d'hydrogène, mais simplement réduction du nitrate à l'état d'ammoniaque.

D'ailleurs la réaction inverse se produit également et l'ammoniaque peut être oxydée à l'anode, d'où la présence de faibles quantités de nitrates dans les bains de nickelage ayant fonctionné un certain temps.

L'addition de chlorures au bain supprime la passivité, mais ne modifie pas les réactions.

Celles qui se passent à l'anode se font par l'intermédiaire de l'anion (NiCl^*), d'où la tendance plus grande à former du peroxyde. C'est le principal inconvénient de l'addition des chlorures (sels excitateurs) dans le bain de nickelage, une certaine proportion de nickel se trouvant ainsi inutilisée.

Quel que soit l'électrolyte, le nickel déposé à la cathode provient d'une réaction secondaire résultant de la décharge des cations (NH_4^+) et de la décomposition du sulfate double ou mieux du sulfate simple s'il est en excès. En outre, une certaine partie des cations se déchargent au détriment des éléments de l'eau, d'où dégagement d'hydrogène également et formation d'alcali qui se trouve neutralisé dans le cas d'un bain ne renfermant que des sulfates.

En présence de chlorures, comme la solution reste neutre, il en résulte la formation d'hydrate d'oxyde de nickel qui se répand dans le bain, en outre une partie peut, sans avoir été préalablement libérée, se précipiter en même temps que le nickel, ce qui occasionne le dépôt gris et de vilain aspect que l'on observe dans ces conditions.

Dans l'opération du nickelage, on se trouve donc en présence d'un bain dont soit l'acidité, soit le dépôt d'hydrate va en augmentant.

On remédie à l'acidité en ajoutant de l'ammoniaque; ce procédé n'est pas sans inconvénient; en effet, les bains comportent en général un mélange de sulfate de nickel et de sulfate double de nickel et d'ammonium et l'on a le plus souvent intérêt à maintenir élevée la richesse en nickel. Mais tandis que le sulfate de nickel est très soluble, la solubilité du sulfate double atteint seulement 100 gr.

environ par litre à 18°; elle diminue considérablement par l'augmentation du sulfate d'ammoniaque.

La neutralisation de l'acide libéré par l'ammoniaque correspond donc au remplacement d'une certaine quantité de sulfate de nickel par une quantité équimoléculaire d'ammoniaque et amène la cristallisation du sulfate double dès que celui-ci arrive à saturation.

Le mieux est donc de neutraliser l'acidité par l'hydrate ou le carbonate de nickel, produits relativement chers, ou encore par le carbonate de calcium ou mieux de baryum. Aussi remédie-t-on à ces inconvénients en ajoutant aux bains des sels dont l'acide est peu dissociable, tels les acides organiques. Le citrate de sodium, par exemple. Il n'y a donc presque plus d'ions H^+ dans le bain et par conséquent on n'en a plus les inconvénients. Par contre, ces sels sont d'un prix élevé; de plus, ils entretiennent le vie des moisissures qui se développent en abondance dans les bains ainsi montés, enfin ces acides se décomposent sous l'influence du courant.

Actuellement, on préfère opérer en présence de chlorures (1). Nous avons vu leurs inconvénients. On y remédie en ajoutant au bain de l'acide borique. Celui-ci ne se combine pas à l'hydrate de nickel et, à peine ionisable, il n'a d'autre effet que de compenser l'action due à cet hydrate encore moins dissociable et de donner au dépôt la blancheur que la présence de ce produit tend à lui faire perdre.

La passivité plus ou moins grande du nickel dépend de sa nature physique, variable suivant le laminage auquel il a pu être soumis, du fait de sa pureté et non de sa pureté elle-même.

Le nickel en fusion possède la propriété de dissoudre son propre oxyde, ce qui le rend aigre et cassant et empêche son traitement ultérieur; aussi faut-il le débarrasser de toute nécessité de cet oxyde au moyen du magnésium, de l'aluminium, etc.

Le nickel laminé en feuilles minces (un demi-millimètre) qui ne renferme plus cet oxyde possède au plus haut point le phénomène de la passivité. Avec une densité de courant d'un demi à un ampère par décimètre carré environ l'attaque, que nous avons pu obtenir est inférieure à 5 0/0 de la quantité théorique, soit avec une solution de sulfate double de nickel et d'ammonium à 100 gr. par litre environ, soit avec une solution de sulfate de nickel à 150 gr. par litre additionnée de 50 gr. de sulfate double ou de 20 gr. de nitrate d'ammoniaque.

(1) GREY. *Moniteur scientifique*, 4^e série, t. 8, p. 675; 1904.

Les anodes laminées du commerce en plaques de 5 à 8 mm. d'épaisseur présentent beaucoup moins le phénomène de la passivité.

Enfin, c'est un fait bien connu que les anodes fondues se dissolvent mieux que les laminées. Elles sont en général un peu moins pures et dans leur fabrication entre une certaine proportion de déchets de vieilles anodes, proportion devenant d'autant plus grande que les anodes fondues sont de moins en moins demandées.

Nous avons vu précédemment que la passivité diminuait dans un bain au fur et à mesure que l'acidité augmente. L'inverse a lieu pour le dépôt de nickel. Si donc nous faisons un dépôt avec les solutions indiquées précédemment, à l'exclusion de celle renfermant du nitrate d'ammonium, en utilisant comme anode une mince feuille de nickel, le dépôt sur la cathode est théorique, la dissolution de l'anode est insignifiante; il en résulte que le bain devient de plus en plus acide et progressivement l'attaque de l'anode augmente en même temps que le dégagement d'hydrogène sur la cathode, pendant que le dépôt de nickel sur celle-ci diminue.

Ces phénomènes sont d'autant plus nets que la *concentration de courant* est plus élevée.

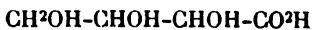
L'attaque des anodes dans les conditions de bon fonctionnement des bains de nickelage est tout à fait spéciale. Elles se piquent en un certain nombre de points, donnant naissance à des cavités qui se creusent de plus en plus et amènent la perforation de l'électrode qui, en d'autres endroits, conserve son épaisseur.

Nous poursuivons l'étude de ce phénomène probablement lié à la passivité et sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

N° 168. — Synthèses de l'acide r.-érythronique et de l'i.-érythrite ; par M. R. LESPIEAU.

PARTIE HISTORIQUE.

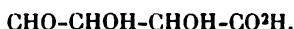
Nous savons, par analogie avec les autres polyols, qu'à l'érythrite naturelle doit correspondre un acide



inactif par compensation, et par suite dédoublable en deux inverses optiques; mais bien qu'il s'agisse là d'un des corps les plus simples du groupe des sucres, les tentatives faites pour vérifier ces prévisions n'ont pendant longtemps fourni aucun résultat positif.

On rencontre il est vrai, dans la littérature chimique, des synthèses relativement anciennes d'un acide érythronique: Lamparter qui oxydait l'érythrite par l'acide nitrique, Sell qui traitait le même tétrol par la mousse de platine, Iwig et Hecht qui soumet-

taient la mannite à l'action du permanganate de potassium ont cru posséder l'acide en question, mais la chose reste douteuse ; Iwig et Hecht eux-mêmes, vu les résultats des analyses chimiques et les propriétés très réductrices du composé qu'ils ont préparé, sont tentés de lui attribuer une formule aldéhydrique



De plus l'acide de Lamparter et celui de Iwig sont gommeux, celui de Sell est partiellement cristallisé, mais donne de mauvais nombres à l'analyse ; les sels décrits par ces auteurs sont gommeux ou amorphes ; il n'y a donc là aucun caractère de netteté ; on peut même ajouter que l'identité complète, affirmée par Iwig, de son acide avec celui de Lamparter est peu probable, l'oxydation de l'érythrite naturelle devant fournir l'acide *r.*-érythronique, celle de la *d.*-mannite l'acide *d.*-érythronique.

Il faut arriver au mémoire publié par Ruff en 1899 (*D. ch. G.*, t. 32, p. 3678) pour rencontrer des résultats précis : soumettant l'arabonate de calcium à l'action de l'eau oxygénée, Ruff arrive au *d.*-érythrose ; en oxydant celui-ci par le brome, il obtient, cristallisés et bien définis, sinon l'acide *d.*-érythronique, du moins sa lactone, puis son sel de brucine et sa phénylhydrazide.

Ruff a suivi une voie descendante : il est passé d'un corps en C^5 à deux corps en C^4 , l'acide *d.*-érythronique et l'*i.*-érythrite ; par une marche toute autre, j'ai pu remonter d'un corps en C^3 à l'acide *r.*-érythronique et à l'*i.*-érythrite.

La suite des opérations a été celle-ci : fixation d'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine, transformation du nitrile alcool obtenu $\text{CH}^2\text{Cl-CHOH-CH}^2\text{-CN}$ en nitrile dichloré sous l'influence du pentachlorure de phosphore, saponification de ce dernier nitrile, transformation de l'acide obtenu en lactone non saturée $\text{CH}^2\text{-CH=CH-CO}$,

_____O passage de cette lactone à la lactone *r.*-éry

thronique $\text{CH}^2\text{-CHOH-CHOH-CO}$
 _____O grâce au permanganate de

baryum, enfin production d'*i.*-érythrite par hydrogénation de la dernière olide mentionnée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

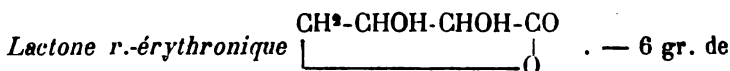
Préparation de la lactone $\text{CH}^2\text{-CH=CH-CO}$
 _____O — J'ai déjà décrit

ce corps au *Bulletin* (3^e s., t. 33, p. 460) ; à ce moment, je l'avais

obtenu en soumettant l'acide $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ à l'action de la chaleur ; il est préférable d'opérer autrement.

Dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant, on dissout à froid 33 gr. de carbonate de sodium sec dans peu d'eau, on ajoute par petites portions 100 gr. d'acide dichloré en agitant chaque fois, pour éviter tout retard au dégagement d'acide carbonique ; tout se dissout, on chauffe alors modérément ; au bout de quelques minutes, il se produit une ébullition spontanée après laquelle le liquide précédemment homogène se sépare en deux couches. La couche supérieure est soumise à des extractions à l'éther, cet éther est réuni à la couche inférieure et l'ensemble distillé. Ce qui, après le départ de l'éther, passe avant 115° sous 20 mm. est constitué par la buténolide presque pure, le reste par de l'acide dichloré initial que l'on traite à nouveau.

Le poids de carbonate de sodium, employé dans la préparation précédente, est, on le voit, celui qui correspond sensiblement à la neutralisation de l'acide mis en œuvre $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$; ce composé organique devant, pour donner la buténolide, perdre deux molécules d'acide chlorhydrique, il semblerait indiqué de doubler la quantité de carbonate ; c'est d'ailleurs ce que j'avais fait dans mes premiers essais, mais je n'ai obtenu alors qu'un liquide homogène d'où il est impossible de rien extraire à l'éther, soit avant, soit après acidulation ; peut-être s'est-il formé une lactone-alcool insoluble dans l'éther, je n'ai toutefois pas approfondi ce fait. 1570 gr. d'acide dichloré m'ont donné 540 gr. de lactone fondant à $+4^\circ$, soit un rendement de 65 0/0 environ.



la buténolide précédente sont dissous soit dans 500 gr. d'eau, soit dans un mélange de 240 gr. d'acétone avec 200 gr. d'eau ; on maintient la solution à 0° dans le premier cas, à -5° dans le second, tout en ajoutant lentement $13^{\text{gr}}, \frac{1}{2}$ de permanganate de baryum dissous dans 400 gr. d'eau ; en même temps, dans le but de brasser la masse, on y fait passer continuellement un courant d'air, saturé d'acétone s'il y a lieu (1). L'opération terminée, on filtre immédiatement. 14 litres de liquide provenant de 16 opérations ont été soumis à la distillation sous pression réduite ; pendant qu'ils se

(1) L'emploi de l'acétone permet d'opérer plus rapidement tout en restant à température plus basse.

réduisaient à 1 litre, il s'est déposé 10 gr. d'oxalate de baryum $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$ (caractérisé par le dosage de baryum qui a donné 55^{gr},50/0 et par le fait qu'on a pu en extraire de l'acide oxalique); on a alors achevé de précipiter le peu de baryum resté en solution par l'acide sulfurique dilué en quantité strictement nécessaire, puis on a poursuivi la concentration jusqu'à ce qu'on arrive à un sirop épais. Celui-ci, étendu d'un peu d'eau, a été additionné d'alcool à 96°; il s'est alors produit un précipité visqueux et une solution; le précipité a été traité comme le sirop, c'est-à-dire additionné d'eau, puis d'alcool, et ainsi de suite un grand nombre de fois. Toutes les solutions alcooliques réunies, puis évaporées au bain-marie, ont laissé un résidu qui a été repris à l'acétone pure; il s'est encore produit un précipité et une solution; celle-ci, par évaporation spontanée de l'acétone, fournit la lactone érythronique cristallisée; mais si l'on veut cette lactone bien pure il faut, la reprendre plusieurs fois à l'acétone (jusqu'à ce qu'on obtienne un produit qui se dissolve totalement dans l'acétone). 500 gr. de buténolide m'ont donné 50 gr. de lactone *r*-érythronique pure.

Les précipités fournis par l'alcool ou l'acétone dans la préparation qui vient d'être décrite sont visqueux; ils retiennent énergiquement de la lactone; ils contiennent en outre du manganèse, mais ce métal est dissimulé: c'est à peine si le sulphydrate d'ammonium donne un léger précipité couleur chair, encore ce précipité se redissout-il spontanément; il en est de même du faible précipité que donnent l'eau oxygénée et la potasse; par contre, après calcination, les caractères du manganèse apparaissent très nettement.

La lactone *r*-érythronique est un corps solide soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, insoluble dans l'éther; elle fond à 90°5-91°5. Elle ne m'a pas paru distillable sans altération sous 20 mm.; elle est très légèrement déliquescente.

Par évaporation spontanée de sa solution dans l'acétone, elle donne des cristaux de plusieurs millimètres de côté et n'offrant qu'un très petit nombre de faces.

M. Wyruboff a eu l'obligeance d'étudier ces cristaux; je recopie la note qu'il a bien voulu me remettre:

Cristaux clinorhombiques à faces ternes et donnant de très mauvaises mesures (1). Les faces observées sont *p* (001), *h*¹ (100), *m*

(1) J'avais oublié de prévenir M. Wyruboff que les cristaux étaient déliquescents.

(110) et très rarement a^1 (101). Ils sont aplatis tantôt suivant p , tantôt suivant h^1 . Il y a un clivage parfait suivant h^1 (100).

$$1.6886 : 1 : 11394; \gamma = 9253'$$

Angles.	Calculés.	Observés.
mm ($\overline{110}$ -110).....	$61^\circ 20'$	"
mh^1 (110-100).....	"	$120^\circ 40'$
mp (110-001).....	$91^\circ 28'$	$91^\circ 30'$
ph^1 (001-100).....	"	$92^\circ 53'$
a^1p ($\overline{101}$ -001).....	"	$145^\circ 6'$

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie, la bissectrice aiguë positive fait avec l'axe c dans l'angle aigu γ environ 10° . $2H_a = 64^\circ 30'$, $2H_o = 114^\circ$ d'où $2V = 78^\circ 2'$. Biréfringence très forte, dispersion inappréciable.

Voici les données fournies par l'analyse et par une cryoscopie faite dans l'acide acétique :

C, 40,43 ; H, 5,26. Poids moléculaire 121 (abaissement $0^\circ 47'$).

Hydrazide de la lactone r.-érythronique.



On l'obtient facilement en chauffant 1 h. $1/2$ au bain-marie une molécule de lactone et une de phénylhydrazine avec un peu d'eau. On chasse ensuite la phénylhydrazine inaltérée par distillation dans la vapeur d'eau, puis on évapore le résidu au bain-marie ; il reste un liquide cristallisant par refroidissement. On fait recristalliser dans l'acétate d'éthyle bouillant ; par refroidissement on a une première récolte, par évaporation une seconde. L'hydrazide obtenue fond à $145-146^\circ$. (Analyse : C, 52,84 ; H, 6,13 ; N, 12,63.

Sel de brucine. — A une molécule de lactone dissoute dans l'eau, on ajoute une molécule de brucine ; cette dernière entre assez vite en dissolution ; on agite avec du chloroforme en vue d'éliminer la brucine ou la lactone non salifiées, puis on abandonne le liquide aqueux à l'évaporation à froid. On obtient des aiguilles bien formées, toutefois elles sont très solubles dans l'eau ; lorsqu'elles prennent naissance, elles sont imprégnées d'un véritable sirop dont il n'est pas très facile de les débarrasser complètement, bien qu'il soit nécessaire de le faire dans le cas où l'on veut fractionner la cristallisation en vue de dédoubler en droit et gauche l'acide r.-érythronique.

Ce dédoublement, que j'ai tenté, m'a donné des résultats irréguliers. Les cristaux isolés par fractionnement sont de petits

prismes bien formés (surtout ceux du début), presque insolubles dans l'alcool absolu, mais déjà notablement solubles dans l'alcool à 95° et fondant avec décomposition vers 210° (dans le tube capillaire). Seulement parfois le pouvoir rotatoire moléculaire des cristaux qui se déposent reste fixe, qu'il s'agisse des cristaux formés au début, au milieu ou à la fin de l'évaporation ; il est alors voisin de — 34° ; d'autres fois, au contraire, tandis que les cristaux récoltés au début ont un pouvoir rotatoire moléculaire voisin de — 23°, ceux qui suivent ont un pouvoir rotatoire moléculaire croissant et tendant vers — 34°.

Voici un exemple du premier cas : les cristaux déposés au début ont donné (en solution à 9,61 0/0 et à la température de 20°)

$$[\alpha]_D^{20} = -33^{\circ}8$$

ceux qui ont suivi (à 9 0/0)

$$[\alpha]_D^{20} = -33^{\circ}4$$

les derniers (à 10, 12 0/0)

$$[\alpha]_D^{20} = -34^{\circ}$$

la longueur de tube était 105^{mm},3, les déviations observées de l'ordre de — 3°5.

D'après les travaux de Tykociner (*R. tr. ch. P.-B.*, 1. 148), les sels de brucine des acides inactifs ont un pouvoir rotatoire voisin de — 34° ; il y a donc tout lieu de croire que l'on est en présence du sel de brucine de l'acide *r.*-érythronique.

Voici maintenant des exemples du second cas : les cristaux déposés au début ont donné (pour une concentration de 13,6 0/0)

$$[\alpha]_D^{20} = -23^{\circ}4$$

les cristaux du début d'un autre fractionnement (pour une concentration de 12,5 0/0)

$$[\alpha]_D^{20} = -23^{\circ}09$$

Il y a lieu de remarquer la concordance de ces nombres avec ceux donnés par Ruff pour le sel de brucine obtenu à partir de la lactone *d.*-érythronique (*loc. cit.*) lesquels sont — 23,5 et — 23.

Il eut fallu, pour compléter ces mesures, revenir des deux espèces de sels de brucine obtenus à l'acide érythronique ou à la lactone qui correspondent à chacun d'eux. Malheureusement, les quantités de sels dont je disposais ne permettaient guère ce travail.

Je puis seulement donner les résultats d'un essai fait sur des

cristaux obtenus dans un fractionnement moins serré, par suite plus abondants, pour lesquels j'avais trouvé

$$[\alpha]_D^{20} = -25.3;$$

traités par la baryte, afin d'éliminer la brucine, puis par l'acide sulfurique en quantité bien exacte, ils m'ont fourni une lactone érythronique pour laquelle

$$[\alpha]_D^{20} = -35^{\circ}$$

Celle-ci ne fondait pas très nettement ; il est probable qu'elle est constituée par un mélange des lactones *d.* et *r.*-érythroniques, d'après Ruff, la lactone *d.*-érythronique ayant un pouvoir rotatoire moléculaire de -73° .

Dans ces cristallisations, je n'ai pas pu mettre en évidence la présence d'un sel de la lactone *L.*-érythronique, probablement faute de matière ; je dois en outre mentionner qu'afin de dessécher les cristaux, toujours obtenus imprégnés d'un sirop épais, je les ai chaque fois fortement comprimés entre des feuilles de papier buvard, puis broyés, puis lavés à plusieurs reprises à l'alcool absolu et que ces traitements sont de nature à éliminer les cristaux les plus solubles.

En comparant les résultats de Ruff et les miens, on voit ceci : la lactone *r* fond à 91° , la lactone *d* à 103° ; l'hydrazide de la première fond en se décomposant à 145° , celle de la seconde à 128° ; le sel de brucine de la première se détruit à 210° , celui de la seconde à 215° . Le sel de brucine de l'acide *r* a un pouvoir rotatoire moléculaire égal à -33.8 , celui de l'acide *d* égal à -23° ; par cristallisation fractionnée, le premier donne parfois une certaine quantité du second.

$$\text{Synthèse de l'i.-érythrite } \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{CH}^2\text{OH}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}^2\text{OH} \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \text{ — J'ai obtenu}$$

ce polyol en hydrogénant la lactone *r.*-érythronique par l'amalgame de sodium ; j'espérais primitivement m'arrêter à l'érythrose, mais je ne l'ai pas pu.

L'hydrogénation a été conduite comme on le fait habituellement en ces sortes d'essais (emploi d'amalgame de sodium à 2,6 0/0 en solution maintenue toujours légèrement acide). La solution acquiert immédiatement le pouvoir de réduire la liqueur de Fehling, mais très peu, et ce pouvoir n'augmente pas par la suite, ce qui donne à penser que l'hydrogénation de l'érythrose est plus facile que celle de la lactone ; néanmoins, j'ai essayé d'employer relati-

vement peu d'amalgame, environ une fois et demie la quantité nécessaire à la production d'érythrose supposée théorique ; cela m'a conduit (1) à un sirop qui, abandonné trois mois à lui-même, a laissé déposer quelques cristaux d'érythrite de 2 à 3 mm. de côté ; après avoir essuyé ceux-ci avec du papier à filtrer, j'ai pris leur point de fusion qui s'est trouvé nettement égal à 120° : quant au sirop où ils avaient pris naissance, je l'ai traité par la phénylhydrazine en vue d'obtenir l'*l*-érythrosazone, mais je ne suis arrivé à isoler que de l'hydrazide de l'acide *r*-érythronique décrite précédemment, et cela en quantité assez notable.

Par contre, en utilisant un poids d'amalgame égal à cinquante fois celui de la lactone, j'ai obtenu un rendement en érythrite d'environ 30 0/0. Pour isoler celle-ci, on concentre le liquide, débarrassé du mercure, par évaporation sous pression réduite jusqu'à ce qu'il commence à se déposer du sulfate de soude ; on ajoute alors un grand volume d'alcool absolu, on filtre, on concentre et on recommence l'addition d'alcool ; cette fois, l'évaporation du solvant fournit un sirop légèrement jaune qui cristallise rapidement au contact d'un germe d'*i.*-érythrite. Au bout de quelques jours, les cristaux sont fortement comprimés entre plusieurs doubles de papier, puis recristallisés dans l'eau ; ils fondent alors à 120° ; leur analyse a donné H, 8,30 ; C, 39,11. En suivant le mode opératoire indiqué par E. Fischer, j'en ai dérivé très facilement l'acétal dibenzoïque bien connu ; le contenu du tube s'est pris en masse et les cristaux essorés se sont trouvés fondre à 195-196° ; leur analyse m'a donné : C, 72,36 ; H, 6,24.

Il y a lieu de le remarquer, la production d'*i*-érythrite est ici en complet accord avec les formules sériques. La lactone $\text{CH}^2\text{-CH=CH-CO}$

appartient forcément à la série maléique et, de même que la fixation de deux oxhydryles sur la molécule de l'acide maléique doit conduire et conduit en effet à l'acide tartrique *i*, de même la fixation de deux oxhydryles sur cette lactone suivie d'une hydrogénation ne peut donner que l'*i*-érythrite.

On peut encore dire ceci : la fixation de deux oxhydryles sur la buténolide dont la molécule est en chaîne fermée n'ouvre pas la chaîne, les deux oxhydryles vont donc se placer nécessairement d'un même côté du plan de l'anneau, mais ils peuvent se placer d'un côté comme de l'autre ; on prévoit donc la formation de deux corps qui, par raison de symétrie, se produiront en quantités équi-

(1) En concentrant comme il est indiqué plus loin.

moléculaires et seront deux inverses optiques ; leur hydrogénation ouvrant l'ancienne chaîne et rendant identiques les deux extrémités de la nouvelle, celle-ci possède dès lors un plan de symétrie, et se trouve par suite inactive par nature.

N° 169. — Recherches sur l'influence paralysante exercée par certains acides sur la laccase ; par M. Gabriel BERTRAND.

Les expériences que j'ai publiées en 1897 sur le rôle du manganèse dans les phénomènes d'oxydation provoqués par la laccase (1) conduisent à envisager ce ferment soluble comme une combinaison métallique facilement hydrolysable, une sorte de sel se dédoublant par l'action de l'eau, d'une part, en un corps organique comparable à un acide faible, de l'autre, en oxyde ou plutôt en hydroxyde manganoux :



Cette conception laisse prévoir que les acides doivent, en général, intervenir d'une manière défavorable sur le processus oxydant de la laccase. Il est clair, en effet, qu'un corps électro-négatif d'énergie supérieure à celle du complexe $R''H^2$ doit déplacer celui-ci et donner, en s'emparant du manganèse, un système moins facilement hydrolysable, moins apte, par conséquent, à entrer en jeu dans la série catalytique de réactions dont mes expériences ont établi la probabilité. Bien plus, comme l'activité du complexe RH^2 est sans doute très faible, la sensibilité de la laccase aux acides doit être très grande.

L'expérience montre qu'il en est réellement ainsi, qu'une quantité extraordinairement petite de certains acides suffit pour entraver et même pour annuler complètement l'action de la laccase.

Je me suis servi, comme réaction d'épreuve, de la transformation du gayacol en tétragayacoquinone (2). A 5 cc. de solution aqueuse de gayacol à 2 0/0, on ajoutait des quantités connues d'acide et de laccase et on complétait avec de l'eau le volume de 10 cc. Les tubes étaient ensuite abandonnés à eux-mêmes, à la température ordinaire (+ 22 à + 23°). Quand il y avait oxydation dias-

(1) *Comptes rendus*, t. 124, p. 1032 et p. 1355; 1897, et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 619 et 753; 1897.

(2) G. Bertrand, *C. R.*, t. 137, p. 1269, 1903 et *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 31, p. 211; 1904.

tasique, on voyait les mélanges, incolores et limpides comme de l'eau, se colorer successivement en rose puis en rouge grenadine, commencer à se troubler en passant au rouge pourpre et laisser déposer une poudre microcristalline de même couleur.

La laccase provenait du latex de l'arbre à laque du Tonkin (*Rhus succedanea* Linné fils). Elle était très active, car 1/250000, c'est-à-dire 0^{re}00004 dans 10 cc., donnait en vingt-quatre heures une coloration rose très nette à la solution de gayacol au centième. Avec une dose de 1/4000, la coloration apparaissait dans un intervalle de 5 à 10 minutes et la tétragayacoquinone commençait à se déposer après une heure et demie environ.

J'ai effectué un grand nombre d'expériences avec divers acides. Je donnerai d'abord les résultats que j'ai obtenus avec l'acide sulfurique.

Une quantité de cet acide correspondant à la dilution d'une demi-molécule-gramme dans 1.000 litres d'eau (1/1000 normale ou n/1000) (1) arrête l'action oxydante de la laccase au 1/2000^e; il ne se fait pas de tétragayacoquinone et, malgré une attente de 24 heures, le mélange reste incolore et limpide.

Si on prend une plus petite proportion de laccase, l'arrêt de l'oxydation se produit avec moins d'acide. Il suffit d'une dilution 1/2000 normale (n/2000) pour arrêter l'action de la laccase au 1/4000; d'une dilution 1/10 000 normale si la laccase est au 1/20 000; d'une dilution 1/20 000 normale si la laccase est au 1/40 000; et même d'une dilution 1/60 000 normale si la laccase est au 1/200 000 (2).

Les quantités d'acide sulfurique qui, sans arrêter aussi complètement l'action du ferment soluble, l'entravent d'une manière appréciable, sont beaucoup plus petites. J'ai trouvé, avec une solution de laccase au 1/10 000 dans le gayacol à 1 0/0, que l'acide sulfurique est encore nettement actif à l'incroyable dilution d'une demi-molécule-gramme dans 500 000 litres, c'est-à-dire à la dilution absolue de 1/100 000 000 environ.

Si l'on se souvient qu'à l'aide du papier de tournesol, cependant si sensible quand il est bien préparé, on décele à peine l'acide sulfurique libre à la dilution n/1000 et plus du tout à la dilution

(1) SO⁴H⁺ bibasique ayant pour poids moléculaire 98, on obtient une solution normale n/1 en diluant 98 : 2 = 49 gr. dans 1 litre d'eau.

(2) Il est vraisemblable que la solubilité des alcalis du verre suffit à saturer la plus grande partie de l'acide sulfurique ajouté lorsqu'on opère à de très grandes dilutions; ainsi s'expliquerait la moindre sensibilité relative de la laccase aux acides dans le dernier mélange.

double, on peut apprécier combien la laccase dépasse en sensibilité les meilleurs réactifs de la chimie.

Les expériences aux grandes dilutions sont assez délicates ; elles ne réussissent, régulièrement, qu'à la condition de prendre des précautions particulières. Il faut opérer avec du matériel très soigneusement nettoyé et employer dans les mesures des quantités de liquides qui ne soient pas trop petites.

J'ai obtenu de très bons résultats en opérant de la manière suivante. La verrerie, bien lavée d'abord à la manière ordinaire, était finalement passée à l'acide acétique au centième, puis rincée à fond, cinq ou six fois, avec de l'eau pure, égouttée et séchée.

L'eau pure, employée pour les derniers lavages et pour la préparation de toutes les liqueurs, était préparée en redistillant de la bonne eau distillée dans le vide, avec un appareil muni d'un réfrigérant en argent.

Quant aux liqueurs titrées d'acides, on les obtenait par des dilutions successives, au 1/10, en préparant au moins 200 cc. à chaque dilution.

Pour les déterminations colorimétriques, on a opéré les mélanges de gayacol, d'acide et de laccase, non pas dans des tubes qui eussent présenté une trop petite surface de contact avec l'air par rapport au volume de liquide, mais dans des vases cylindriques de cinq centimètres de diamètre. En agissant sur 20 cc. et en agitant souvent, on assurait une oxygénation des liquides aussi satisfaisante que possible.

Voici les résultats de deux expériences effectuées, la première à la température de $+22^{\circ}$, la seconde à la température de $+23^{\circ}$. Les examens au colorimètre ont eu lieu après cinq heures de contact. Les chiffres expriment les intensités des colorations, c'est-à-dire les quantités relatives d'oxygène fixé à l'état de tétraga-quinone.

Acidité en acide normal.	Proportion de laccase.	1 ^{re} série d'expériences.	2 ^{de} série d'expériences.
0.....	1/10000	100,0	100,0
1/500000.....	—	"	90,9
1/400000.....	—	"	75,2
1/200000.....	—	73,0	60,4
1/100000.....	—	48,8	
1/50000.....	—	20,3	

J'aurais pu essayer une dilution plus grande encore, telle que 1/1000000 de normale : l'effet eût certainement été mesurable ; mais j'ai pensé qu'il valait mieux, au point de vue démonstratif,

m'en tenir à des résultats tout à fait en dehors des erreurs expérimentales. Comme il n'est pas possible de se tromper de 90/0 dans une détermination colorimétrique portant sur une couleur rouge, l'influence paralysante de l'acide sulfurique sur la laccase, à l'extraordinaire dilution que j'ai indiquée, est bien établie.

Après avoir étudié l'action de l'acide sulfurique sur la laccase, il était tout indiqué d'examiner comparativement l'action d'autres acides. J'ai choisi, dans ce but, des représentants, soit minéraux, soit organiques, des groupes d'acides mono, bi et tribasiques. J'ai fait réagir ces divers acides sur la laccase au 1/4000 à des dilutions variées, en général n/500, n/1000, n/2000, n/5000 et n/10000, le volume des mélanges étant chaque fois de 10 cc. et renfermant un centième de gayacol. La marche de la réaction a été notée après une heure, cinq heures et vingt-quatre heures, mais, pour ne pas allonger inutilement la liste des résultats, je donnerai seulement l'état des mélanges après vingt-quatre heures. Température des expériences : + 22 à + 23°.

Acides monobasiques. — Ils comprennent : un acide minéral, l'acide chlorhydrique; trois acides de la série grasse en $C^mH^{2m}O^2$, l'acide formique, l'acide acétique et l'acide butyrique normal; un acide aromatique, l'acide benzoïque et un acide-alcool, l'acide lactique.

Tous ces acides arrêtent totalement l'oxydation à la dilution n/1000 et à peu près totalement déjà à la dilution n/2000. Dans la série des trois acides : formique, acétique et butyrique normal, c'est le dernier qui s'est montré le moins actif et, après lui, l'acide acétique. Il y avait un faible précipité de tétragayacoquinone, après 24 heures, avec l'acide en C^4 , un commencement de précipité avec celui en C^3 . Avec les autres acides : aucune coloration ou seulement une très faible coloration.

Acides bibasiques. — J'ai pris les acides sulfurique, oxalique et tartrique. Ces acides paralysent totalement l'action de la laccase à partir de la dilution n/2000, c'est-à-dire d'une demi-molécule-gramme dans 2000 litres. Les deux hydrogènes fonctionnels y possèdent donc la même activité que l'hydrogène fonctionnel des acides monobasiques examinés plus haut.

L'acide oxalique s'est montré un peu plus énergique que les acides sulfurique et tartrique. Tandis qu'à la dilution n/5000 il y avait, après 24 heures, un précipité de tétragayacoquinone avec l'acide sulfurique, un commencement de précipitation avec l'acide

tartrique, il n'y avait qu'une faible coloration rose avec l'acide oxalique.

Acides tribasiques. — J'ai examiné les acides borique, phosphorique, arsénique et citrique. Ils ont donné des résultats assez inattendus.

Au lieu d'agir, comparativement aux autres acides, à la dose d'un tiers de molécule-gramme, il a fallu employer l'acide citrique à la dose d'une demi-molécule, les acides phosphorique et arsénique à celle d'une molécule entière. Quant à l'acide borique, il s'est montré, pour ainsi dire, inactif.

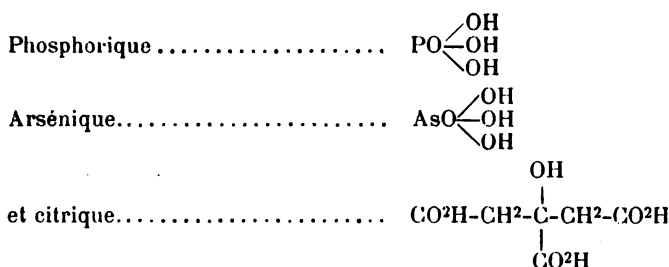
L'acide phosphorique et l'acide arsénique ne renfermeraient donc qu'un seul atome d'hydrogène actif, comparable à celui de l'acide chlorhydrique ou de l'acide formique. A la dilution d'une molécule-gramme dans 2000 litres, ils arrêtent totalement l'action de la laccase; à celle d'une molécule-gramme dans 5000 litres, il y a précipitation de tétragayacoquinone.

L'acide citrique renfermerait, lui, deux atomes d'hydrogène actifs, comme les acides bibasiques : sulfurique, oxalique et tartrique. Une demi-molécule-gramme dans 2000 litres paralyse complètement la laccase; dans 5000 litres, elle laisse précipiter, en 24 heures, de la tétragayacoquinone.

L'acide borique, à ces grandes dilutions, n'a pas d'action appréciable; le gayacol est oxydé par la laccase à peu près aussi vite qu'en milieu neutre. Si on augmente la quantité d'acide borique, l'atténuation devient sensible, mais très lentement. J'ai essayé l'acide borique jusqu'au plus grand degré de concentration possible, presque à saturation. (exactement une molécule-gramme dans deux litres, ou 3,1 0/0); il y a eu encore oxydation diastasique. La coloration du liquide était même perceptible déjà après une heure, par comparaison avec un mélange témoin, non additionné de laccase. Après 24 heures, le liquide était rouge grenadine; le témoin tout à fait incolore.

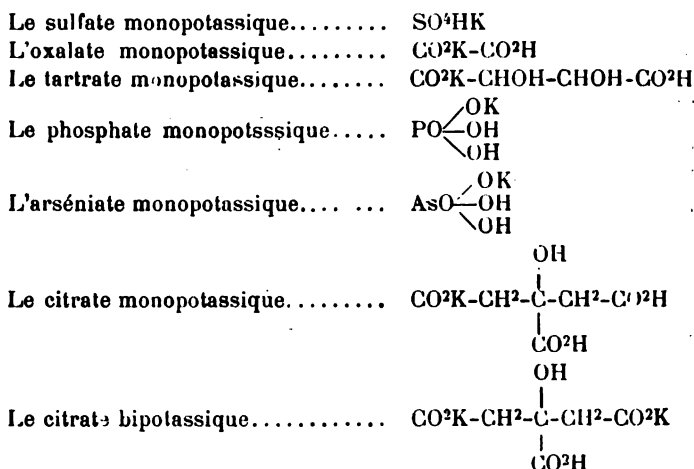
Cette inactivité pour ainsi dire complète de l'acide borique laisse bien supposer que les anomalies présentées par les acides phosphorique, arsénique et citrique sont dues à la coexistence d'atomes d'hydrogène actifs et d'atomes d'hydrogène inactifs. Tandis que dans les acides bibasiques, sulfurique SO^2H^2 , oxalique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$ et tartrique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH.OH}-\text{CH.OH}-\text{CO}^2\text{H}$ les deux atomes d'hydrogène acides sont équivalents vis-à-vis de la laccase, de telle sorte qu'une demi-molécule de ces acides réagit aussi activement

qu'une molécule d'un acide monobasique, il n'en est plus de même dans les acides :



Les deux premiers de ces acides tribasiques posséderaient un seul atome d'hydrogène actif et deux inactifs; le dernier, au contraire, deux atomes actifs et un inactif.

J'ai cherché une confirmation de cette manière de voir dans l'action comparée des sels acides de potassium dérivés des acides polybasiques :



Conformément à ce qu'on pouvait prévoir, le sulfate, l'oxalate, le tartrate et le citrate monopotassiques ont réagi, ou à peu près, comme des acides monobasiques; ils en ont présenté l'extrême activité, — toutes choses égales d'ailleurs, — à la dose d'une molécule-gramme.

Le phosphate et l'arséniate monopotassiques, le citrate bipotassique, au contraire, se sont rangés, n'ayant plus de libres que des fonctions inactives sur la laccase, à côté de l'acide borique.

Voici, avec plus de détails, les observations :

Le sulfate et l'oxalate monopotassiques se sont comportés exactement comme des acides monobasiques actifs : à la dilution d'une molécule-gramme dans 2000 litres, ils ont arrêté entièrement l'action de la laccase au $1/4000$. A la dilution $n/5000$, l'oxalate s'est montré un peu plus actif que le sulfate, parallèlement à ce qui avait été observé avec les acides libres.

Pour l'acide tartrique et l'acide citrique, il y a eu, par saturation de l'un des carboxyles, une diminution de l'activité supérieure à la moitié, car, à la dilution d'une molécule-gramme de crème de tartre ou d'une demi-molécule-gramme de citrate monopotassique dans 1000 litres, il y a eu encore une faible oxydation du gayacol. Cette diminution d'activité, supérieure à la moitié, s'explique d'ailleurs aisément. Dans l'acide tartrique, par exemple, il y a deux oxhydryles qui tendent à contrebalancer, dans une certaine mesure, l'activité des groupements acides. Si on sature l'un de ceux-ci, l'influence des deux oxhydryles se porte tout entière sur le seul carboxyle qui reste; on fait disparaître l'égalité qui existait dans l'acide entre les deux groupements fonctionnels. Quelque chose d'analogue se passe aussi avec l'acide citrique.

Le phosphate et l'arséniate monopotassiques, ainsi que le citrate bipotassique, ont été essayés jusqu'à la concentration d'une molécule-gramme dans un litre (solution normale au $n/1$). On a observé une précipitation de tétragayacoquinone ou, au moins, une coloration rouge pourpre, après 24 heures, jusqu'à $n/10$ ou $n/5$. Avec $n/2$, la coloration des mélanges était encore nettement visible; enfin, avec $n/1$, on n'apercevait qu'une teinte orangée, appréciable par comparaison avec des mélanges témoins, sans laccase, dont la couleur était jaune pâle.

Il faut observer ici que l'acidité n'entre pas seule en ligne de compte dans le ralentissement provoqué par les corps examinés en dernier lieu. A la concentration $n/1$, il y a par litre : 136 gr. de phosphate, 180 gr. d'arséniate et 268 gr. de citrate de potassium supposés anhydres. La solubilité de l'oxygène et, par suite, la vitesse d'oxydation du gayacol, doit donc être notablement diminuée. En outre, il est probable que le phénomène d'hydrolyse, intervenant dans le processus oxydasique, est lui-même partiellement entravé. Sans ces influences secondaires, le ralentissement de l'action oxydante serait encore moins sensible.

Ainsi, au point de vue de leur action sur la laccase, il existe dans les divers acides deux types d'hydrogène fonctionnel : l'un, doué d'une activité considérable, pouvant, à des doses infimes,

arrêter toute oxydation; l'autre, au contraire, inactif ou pour ainsi dire inactif. D'où provient cette différence ? C'est une question à laquelle il n'est pas encore facile de donner une réponse définitive. Cependant, si on consulte les tables des chaleurs de neutralisation des acides, on remarque que tous les atomes d'hydrogène actifs sur la laccase dégagent, quand on les remplace par le sodium, au moins 12 calories 6 dixièmes. Au contraire, les atomes d'hydrogène inactifs dégagent seulement, dans les mêmes conditions, une quantité de chaleur égale ou inférieure à 11 calories 6 dixièmes.

Ainsi, en saturant une molécule des acides suivants par une molécule de soude, on obtient, d'après les recherches de Thomsen, de Berthelot, de Berthelot et Louguinine :

Avec l'acide chlorhydrique.....	13,7
— formique.....	13,4
— acétique.....	13,3
— butyrique.....	13,7
— lactique.....	13,5
— benzoïque.....	13,5
— sulfurique.....	15,85
— oxalique.....	14,3
— tartrique.....	12,95
— phosphorique.....	14,7
— citrique.....	12,6

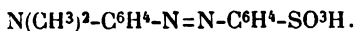
Si on ajoute une seconde molécule de soude, on obtient :

Avec l'acide sulfurique encore.....	15,85
— oxalique encore.....	14,3
— tartrique encore.....	12,95
— citrique encore.....	12,8

Au contraire, avec l'acide phosphorique, on n'obtient plus que 11 calories 6. L'acide borique donne, quand on le sature avec une seule molécule de soude, un dégagement de 11 calories 6, comme le second hydrogène fonctionnel de l'acide phosphorique.

L'acide carbonique dégage, quand on le sature complètement par la soude, 20 calories 2. Comme il est bibasique, cela correspond donc, pour chaque atome d'hydrogène acide, à la chaleur moyenne de 10 calories 1. J'ai pensé qu'il devait, à cause de cela, être inactif sur la laccase. Je l'ai essayé, dans un appareil à sparklets, à une concentration voisine de $n/4$ (la solution renfermait 5 gr. 44 de CO_2 par litre). Le liquide a commencé à se colorer en rose après 1 h. $1/4$, et le lendemain, il renfermait un dépôt de tétragayacoquinone.

Il existe une méthode purement chimique pour distinguer les acides qui paralysent énergiquement la laccase de ceux qui sont dépourvus de cette propriété. Elle consiste dans l'emploi de certains réactifs colorés, notamment de l'hélianthine, appelée aussi tro-péoline, orangé III ou encore méthylorange. Cette couleur, fabriquée par la maison Poirrier, est le sel de sodium du diméthylaminoazobenzène sulfoné.



Tous les composés actifs sont acides à la fois à la phtaléine du phénol, au tournesol et à l'hélianthine. Les composés inactifs réagissent comme acides seulement avec la phtaléine et le tournesol. Ils sont neutres à l'hélianthine.

Le parallélisme entre l'action des composés acides sur le colorant azoïque et sur la laccase est si complet qu'il est possible de prévoir les plus petites particularités signalées au cours de ce mémoire d'après la manière dont est produit le virage de l'hélianthine. Les composés, comme l'acide chlorhydrique, l'ac. oxalique, qui, lorsqu'on les emploie à saturer un alcali, en présence de l'indicateur, déterminent un virage presque instantané, du jaune au rouge, dès qu'on vient à dépasser la quantité nécessaire à la saturation, sont ceux qui agissent sur la diastase oxydante avec le maximum d'énergie.

Les composés qui ne déterminent plus qu'un virage progressif, paralysent encore la laccase à de grandes dilutions, mais leur activité, déjà plus petite que celle des acides précédents, décroît au fur et à mesure de leur aptitude à faire virer l'indicateur. C'est ce qu'on observe très nettement, par exemple, avec la série des acides formique, acétique et butyrique. Le premier de ces acides, à virage rapide, se range à côté des acides les plus forts; l'acide acétique, et surtout l'acide butyrique dont le virage est de plus en plus lent, doivent être employés, pour produire le même effet, à des doses de plus en plus fortes.

Les composés, enfin, comme l'acide borique, l'acide carbonique, le phosphate monopotassique, le citrate bipotassique, qui ne réagissent pas sur l'hélianthine, sont sans action appréciable sur la laccase.

La méthode chimique pour la distinction des deux sortes d'acides est excessivement simple à employer. Elle est en même temps plus précise et plus générale que la méthode thermochimique.

L'acide citrique a donné à Thomsen, puis à Berthelot et Lou-

guinine, des chaleurs de saturation à peu près égales pour les trois fonctions acides. Voici les chiffres tirés de leurs tableaux (1) :

Chaleur de saturation donnée par une 1 ^{re} molécule de soude...	12,60 ^{cal}
Chaleur de saturation donnée par une 2 ^e molécule de soude...	12,77
Chaleur de saturation donnée par une 3 ^e molécule de soude...	13,93

D'après la remarque que j'ai faite plus haut, le citrate bipotasique devrait paralyser la laccase. Il n'en est rien; la règle thermochimique est donc en défaut. Il n'en est pas de même si on examine l'action de l'acide citrique et des citrates sur l'hélianthine.

Quand on sature progressivement une solution alcaline par l'acide citrique, en présence de cet indicateur, on voit le liquide rester jaune jusqu'au moment où il apparaît du citrate monosodique; à partir de ce moment, il prend une teinte orangée, puis vire de plus en plus vers le rouge; dès qu'il y a de l'acide libre, il devient d'un beau rouge. Inversement, quand on sature l'acide par la soude, le liquide reste rouge tant qu'on n'a pas dépassé une molécule de soude pour une d'acide; si on continue à verser l'alcali, la teinte passe au rouge orangé, puis, peu à peu, au jaune pur; cette dernière couleur est atteinte seulement quand on dépasse deux molécules de soude pour une d'acide. Conformément à cette manière de se comporter vis-à-vis de l'hélianthine, l'acide citrique libre réagit sur la laccase comme un acide bibasique puissant; le citrate monopotassique (ou monosodique) comme un acide monobasique à virage progressif; enfin le citrate bipotassique est sans action.

La façon dont se comportent les divers atomes d'hydrogène électro-négatif, soit de l'acide phosphorique, soit de l'acide citrique, lorsqu'on les met en présence de la laccase, révèle des différences qu'il était assez difficile de prévoir par le simple examen des formules, surtout en ce qui concerne l'acide phosphorique. Il paraît nécessaire de tenir compte, entre les trois fonctions acides de ces composés, d'une différence beaucoup plus grande qu'on le fait d'habitude.

Il peut arriver, dans certaines recherches sur la laccase, qu'on soit excessivement gêné par la présence des acides, en particulier, quand il s'agit d'évaluer comparativement le pouvoir oxydasique de plusieurs suc végétaux. Des différences très petites, même inappréciables aux réactifs les plus sensibles, dans le degré d'acidité de ces suc, suffisent pour fausser complètement les résultats,

(1) *Ann. Chim. Phys.* 5^e série, t. 9, p. 14 (1876).

pour en renverser quelquefois le sens. Beaucoup de suc^s végétaux renferment assez d'acides (tartrique, citrique, oxalique, etc.) libres ou partiellement combinés pour empêcher totalement les réactions de la laccase. Il est un moyen de parer à cette circonstance défavorable : c'est de remplacer l'acidité naturelle des suc^s par celle d'un acide inactif.

Si l'on ajoute, par exemple, un peu de phosphate bipotassique même en solution fortement acidifiée au tournesol par du sel monopotassique, à un liquide dans lequel la laccase est paralysée par un acide fort, on voit réapparaître le processus d'oxydation. Chose paradoxale au premier abord, puisque la solution ajoutée, fortement acide au tournesol, rétablit l'activité d'un ferment soluble que paralysait une dose d'un autre acide, à peine suffisante pour impressionner le réactif colorant.

En pratique, on peut opérer de plusieurs façons pour faire disparaître l'acidité nuisible d'un liquide oxydasique. La plus simple consiste à neutraliser avec soin, en présence de tournesol ou de phtaléine, à dépasser même très légèrement la dose d'alcali nécessaire, puis à revenir à une minime acidité avec de l'acide borique, du phosphate monopotassique ou du citrate bipotassique.

Dans ces expériences, j'ai utilisé une préparation de laccase très active et très pauvre en matières minérales; elle n'apportait donc dans les solutions que des traces de sels étrangers; c'est pourquoi les résultats ont été si nets.

Il en serait autrement si on opérait avec des suc^s cellulaires ou des préparations riches en sels et, de plus, relativement pauvres en laccase. On pourrait très bien trouver alors que l'addition d'une petite quantité d'acide acétique ou sulfurique est presque sans effet, simplement parce que l'acide aurait été neutralisé, au sens de l'action antidiastatique, par la présence d'un sel d'acide inactif, comme un phosphate ou un citrate. C'est seulement à partir d'une certaine proportion d'acide ajouté, en rapport avec la quantité de sel neutralisant, qu'on percevrait un arrêt de la laccase. A moins d'employer comparativement divers indicateurs colorés, parmi lesquels l'hélianthine, on ne pourrait analyser les phases du phénomène et on conclurait à l'existence d'une proportion d'acide critique au-dessus de laquelle le ferment soluble deviendrait très vite paralysé. Ceci montre avec quel soin il faut étudier, d'une manière très générale d'ailleurs, à la fois au point qualitatif et quantitatif, la réaction des milieux où s'accomplissent des transformations diastatiques.

Les faits qui sont exposés dans ce mémoire apportent une notion

nouvelle à la connaissance, encore très imparfaite, de la constitution chimique de la laccase.

Nous savions que ce ferment soluble est assimilable à un sel manganeux, mais nous ignorions tout de la nature du radical électro-négatif lié au métal. L'étude de l'action des acides sur la laccase nous permet d'évaluer aujourd'hui le degré d'activité chimique de ce radical, de le ranger, approximativement, à côté du diméthyl-aminoazobenzène sulfoné. Est-ce un acide de la série des polysaccharides, est-ce un acide aminé, une substance protéique? C'est là un point au sujet duquel nous sommes pour le moment réduit aux suppositions. On peut d'ailleurs, d'après mes précédentes recherches, entrevoir non pas une oxydase, mais une série d'oxydases manganeuses, différentes les unes des autres par la nature du radical électro-négatif.

J'ajouterai, pour terminer, que les faits observés en étudiant l'influence des acides sur la laccase paraissent susceptibles d'une certaine généralisation. Non seulement ils s'appliquent, dans leurs grandes lignes, à la tyrosinase, mais sans doute aussi à des ferments solubles d'un type bien différent, à des diastases hydrolysantes. Ainsi, d'après les observations de Fernbach (1), corroborées par celles de Maquenne et Roux (2), la saccharification de l'amidon par l'extrait de malt atteint son maximum d'intensité dans un milieu contenant des phosphates primaires, mais exempt d'acide phosphorique libre, c'est-à-dire neutralisé exactement à l'hélianthine. Peut-être y a-t-il, le manganèse mis à part, quelque rapport insoupçonné entre la diastase du malt et l'oxydase de l'arbre à laque?

**N° 170. — Sur la solubilité des copals demi-durs d'Afrique ;
par M. Ch. COFFIGNIER.**

J'ai examiné l'action de différents dissolvants sur les copals demi-durs d'Afrique nettement définis. Ce sont les copals : *Benguela*, *Angola blanc*, *Angola rouge*, *Congo* et *Sierra-Léone*.

Benguela.

Ce copal provient de la province de la Guinée méridionale, au sud de l'Angola, côte ouest de l'Afrique. Morceaux plats ou ma-

(1) *Comptes rendus*, t. 142, p. 285; 1906. Voir aussi les recherches publiées dernièrement par Fernbach et Wolff dans *Comptes rendus*, t. 145, p. 261, 1907.

(2) *Ibid.*, p. 124.

melonnés, d'une couleur allant du blanc au jaune clair. Le copal brut contient beaucoup d'impuretés, mais on le nettoie facilement et les lots commerciaux sont d'une propreté remarquable. La surface des morceaux est lisse et brillante ; il est assez difficile de les casser et la cassure est brillante.

D ₁₆	1,058
Point de fusion.....	165° (se ramollit à 65°)
Chiffres de l'acide	123,1
Indice de Köttstorfer.....	157,1

Max Bottler a donné le chiffre de 1.035 comme densité, et Meichl et Stingl, celui de 1.062.

D'après Bottler, le copal de Benguela fond à 185°.

Action des principaux dissolvants :

Alcool éthylique. — Légère attaque à froid, solution opaline. Après ébullition, la solution est jaune d'or pâle. L'insoluble est jaunâtre et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0	81.50	16.50

En présence d'un grand excès d'alcool, l'insoluble tombe à 11 0/0.

Ether ordinaire. — Légère attaque à froid. Le copal gonfle un peu, la solution est opaline. A l'ébullition, solution jaune paille très clair. L'insoluble est jaune clair, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0	63.70	43.70

Alcool méthylique. — Légère attaque à froid. L'insoluble est jaune rougeâtre et compact.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0	86.70	46.90

Benzène. — Attaque à froid, le copal gonfle et la solution est opaline. Insoluble dur, jaune rougeâtre et brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0	87.70	65.60

Acétone. — Solution jaune paille. Insoluble blanc jaunâtre, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0	78.20	24.80

Alcool amylique. — Légère attaque à froid, solution jaune

Orangé, rapidement complète à l'ébullition. Insoluble dur, jaune orangé.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	68.80	0.90

Chloroforme. — Attaque à froid. L'insoluble est friable, jaune foncé.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	47.30

Aniline. — Attaque à froid. Solution rapidement complète à l'ébullition, rouge brun foncé. L'insoluble est également rouge brun, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.04	0.86	0.90

Aldéhyde benzoïque. — Attaque très énergique et très rapide à froid; solution jaune rougeâtre. L'insoluble est brun foncé, dur et brillant.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	14.10

Tétrachlorure de carbone. — L'insoluble est brun, volumineux et friable.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	74.00

Essence de térébenthine. — La solution est jaune. L'insoluble rouge brun foncé, dur et brillant.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	68.80

Acétate d'amyle. — A l'ébullition, attaque rapide, solution jaune, presque complète. L'insoluble est jaune pâle, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.04	1.16	1.20

Angola blanc.

La contrée de la Guinée méridionale dénommée *Angola*, sur la côte de l'Atlantique, fournit deux variétés de copal, connues sous les noms d'*Angola blanc* et d'*Angola rouge*. Autant la seconde variété constitue une excellente résine, autant la première paraît médiocre.

L'angola blanc se présente sous l'aspect de morceaux arrondis, blancs ou légèrement jaunâtres. Ils sont assez durs, à cassure nette et brillante. Les morceaux sont inégaux : certains sont très petits, d'autres assez gros, tous très propres. Le copal se pulvérise assez facilement ; la poudre est très blanche.

D ₁₇	1,055
Point de fusion.....	95° (seramollité 45°)
Chiffre de l'acide.....	127
Indice de Köttstorfer.....	159,9

D'après Bottler, le point de fusion de l'angola blanc serait 245°.

D'après M. Halphen, le chiffre de l'acide n'est pas déterminable, l'indice de Köttstorfer = 130.9.

Action des principaux dissolvants :

Alcool éthylique. — Légère attaque à froid, solution opaline. Attaque énergique à chaud, solution jaune d'or. L'insoluble est jaune, brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	77.00	15.10

En présence d'un grand excès d'alcool, l'insoluble n'est plus que de 8 0/0.

Ether ordinaire. — Légère attaque à froid. Solution opaline. A l'ébullition, la solution s'éclaircit. L'insoluble est volumineux, jaune pâle et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	Indéterminable	27.30

L'épuisement au Soxhlet est impossible. Au bout de 2 heures, tout passe à travers la cartouche et l'appareil est obstrué.

Deux essais ont conduit au même résultat.

Alcool méthylique. — Attaque à froid ; le copal gonfle, la solution est opaline. L'insoluble est jaune friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	77.40	46.70

Benzène. — Attaque à froid, léger gonflement. L'insoluble est jaune, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	64.30	50.50

Acétone. — Attaque légère à froid, solution opaline. A l'ébul-

lition, la dissolution paraît presque complète, la solution est jaune pâle. Insoluble jaune, brillant et dur.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	61.00	5.40

Alcool amylique. — Attaque à froid. A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète. La solution est jaune rougeâtre, l'insoluble jaune, dur et brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	43.50	1.40

Chloroforme. — Attaque à froid, solution opaline. A l'ébullition la solution passe au jaune pâle. L'insoluble est jaune et friable.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	43.70

Aniline. — Légère attaque à froid. La dissolution paraît rapidement complète à l'ébullition. La solution est rouge brun foncé, l'insoluble rouge brun, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.10	3.40	3.50

Aldéhyde benzoïque. — Attaque très énergique à froid. A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète. La solution est d'abord jaune pâle, puis elle passe au brun rouge. L'insoluble est rouge, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	1.10	3.20	4.30

Tétrachlorure de carbone. — L'insoluble est brun, volumineux et friable.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	61.30

Essence de térébenthine. — Solution jaune, insoluble brun rouge foncé, dur et brillant.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	69.40

Acétate d'amyle. — L'attaque se fait peu à peu à l'ébullition. La solution est jaune, l'insoluble jaune et friable.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	2.70

Angola rouge.

Ce copal se présente sous l'aspect de morceaux irréguliers, jaunes et rouges, à surface chagrinée, mais à grains plus gros que ceux du copal de Zanzibar.

L'Angola rouge se trouve souvent dans le sol, à 4 mètres de profondeur. Variété très propre, avec quantité de morceaux très petits. Les morceaux se cassent facilement, mais se pulvérisent plus difficilement que ceux d'angola blanc. La poudre est jaune.

D ₁₇	1,066
Point de fusion.....	>300° (se ramollit à 90°)
Chiffre de l'acide.....	128,3
Indice de Köttstorfer.....	131,8

Max Bottler indique comme densité 1.068 : comme point de fusion, 315°; comme indice de Köttstorfer, 146.4 à 148. J'ai eu en mains des morceaux d'angola rouge que je considérais comme douteux et qui m'ont donné : densité, 1.072; chiffre de l'acide, 141; indice de Köttstorfer, 142. M. Halphen a donné les chiffres suivants : chiffre de l'acide, non déterminable; indice de Köttstorfer, 147.2.

Action des principaux dissolvants :

Alcool éthylique. — Solution jaune d'or; insoluble blanc, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	71.20	37.60

Ether ordinaire. — A froid, léger gonflement s'accroissant beaucoup à l'ébullition. Solution jaune paille. Insoluble blanc, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	88.20	51.20

Alcool méthylique. — Solution jaune pâle. Insoluble jaunâtre, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	88.60	68.00

Benzène. — Solution jaune pâle. Insoluble blanc jaunâtre, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	79.90	70.00

Acétone. — L'attaque se fait peu à peu à l'ébullition; la solution est jaune, l'insoluble jaune, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	77.70	5.50

Alcool amylique. — A l'ébullition, la solution est d'abord jaune; elle passe ensuite au jaune orangé et la dissolution paraît complète. La solution est sirupeuse, difficile à filtrer, même à la trompe. Insoluble jaune, dur et brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	66.50	7.00

Chloroforme. — Le copal gonfle beaucoup à froid. La solution est jaune, l'insoluble jaunâtre, volumineux et friable.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	65.70

Aniline. — Légère attaque à froid; à l'ébullition, l'attaque paraît rapidement complète. L'insoluble est brun noirâtre, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.07	2.23	2.30

Aldéhyde benzoïque. — Attaque énergique à froid. Solution jaune d'or, rapidement complète à l'ébullition. La solution passe au rouge foncé et reste complète.

Insoluble 0/0.....	Soluble
--------------------	---------

Tétrachlorure de carbone. — A chaud, le copal gonfle beaucoup. L'insoluble est brun foncé, dur et brillant.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	77.70

Essence de térébenthine. — A l'ébullition, le copal gonfle et emplit tout le ballon. L'attaque se fait lentement, la solution est jaune pâle, l'insoluble brun noirâtre, dur et brillant.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	77.00

Acétate d'amyle. — Légère attaque à froid, solution jaune pâle. A l'ébullition, la dissolution est presque complète et la solution

passé au jaune d'or. L'insoluble est blanc, volumineux ; en séchant, il devient dur et passe au rouge brun.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	4.20

Congo.

Ce pays sablonneux de l'Afrique occidentale, au nord de l'Angola, à l'intérieur des terres, fournit toute une série de copals, dont certaines variétés sont assez dures. Elles se présentent sous l'aspect de morceaux volumineux, plus ou moins propres, rouges, jaunes ou blancs. Surface nette, cassure conchoïdale, très éclatante. Le *Loango*, royaume de la Guinée, produit un copal tout à fait analogue. Les variétés les plus dures sont envoyées par le Congo belge. Le Congo français donne un copal d'une blancheur extraordinaire, mais beaucoup trop tendre pour être utilisé normalement.

Les essais suivants ont été faits avec un copal dur du Congo belge.

D ₁₇	1,061
Point de fusion.....	195° (se ramollit à 90°)
Chiffre de l'acide.....	132,3
Indice de Kottstorfer.....	131,8

Max Bottler a indiqué comme point de fusion 190°, sans préciser la variété examinée.

Action des principaux dissolvants :

Alcool éthylique. — Attaque à froid, le copal gonfle, la solution est opaline. A froid, la solution devient claire et légèrement jaune.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	66.40	25.30

Contrairement aux autres copals, en présence d'un grand excès d'alcool, l'insoluble monte à 36 0/0.

Ether ordinaire. — Agit comme l'alcool, mais la solution reste incolore. L'insoluble est blanc, extrêmement volumineux et friable.

	Par ébullition.
Insoluble 0/0..	48.30

Alcool méthylique. — Attaque rapide à froid, avec gonflement et solution opaline. L'insoluble est blanc jaunâtre et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	80.80	55.30

Benzène. — Légère attaque à froid. L'insoluble est jaune pâle, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	84.90	60.10

Acétone. — Commence par donner à chaud une solution opaline qui s'éclaircit peu à peu. La solution est jaune clair, l'insoluble jaune brun, assez compact.

	Par ébullition.
Insoluble 0/0....	45.80

Alcool amylique. — Attaque à froid sans que le copal change d'aspect. A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète, la solution est jaune, l'insoluble jaune, brillant et dur.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	36.30	2.20

Chloroforme. — A l'ébullition, le copal gonfle et une partie se dissout peu à peu. L'insoluble est jaune doré, volumineux et friable.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	59.60

Aniline. — Attaque à froid. Dissolution rapidement complète à l'ébullition ; solution rouge, stable à froid ; mais on constate un léger dépôt au bout de quelques jours.

Insoluble 0/0.....	Soluble
--------------------	---------

Aldéhyde benzôïque. — Attaque à froid. La dissolution paraît rapidement complète à l'ébullition. A froid, dépôt considérable ; la solution est jaune rougeâtre, l'insoluble brun noirâtre, dur et brillant.

	Insoluble total
Insoluble 0/0.....	48.70

Tétrachlorure de carbone. — Se gonfle, une partie entre peu à peu en solution. L'insoluble est brun, volumineux et friable.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	69.10

Essence de térébenthine. — A chaud, le copal commence par se gonfler beaucoup, la solution opaline s'éclaircit peu à peu, de vient jaune. L'insoluble est brun foncé, dur et brillant.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	68.20

Acétate d'amyle. — Très légère attaque à froid. A l'ébullition, attaque énergique. Dissolution complète et solution incolore qui devient jaune clair vers la fin du traitement. L'insoluble est rougeâtre, dur et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.03	0.87	0.90

Sierra-Léone.

La colonie britannique de Sierra-Léone, sur la côte occidentale de l'Afrique, entre la Guinée et la République de Libéria, fournit un copal très intéressant qui a, de plus, cette particularité admise par tous de ne pas être un copal fossile : on le récolte sur un arbre de la famille des légumineuses, le *Guibourtia copallifera*, d'une façon analogue à celle que nous pratiquons en France pour la récolte de la térébenthine.

Morceaux larmeux, mamelonnés, parfois très petits, avec des débris à l'intérieur. Assez facile à pulvériser. En général, les morceaux sont jaunâtres, quelques-uns sont tout à fait blancs. On éprouve quelque difficulté à les casser ; la cassure est brillante.

D ₁₉	1,072
Point de fusion.....	130° (se ramollit à 60°)
Chiffre de l'acide.....	110,2
Indice de Köttstorfer.....	123,4

Max Bottler donne 195° comme point de fusion. Dans le *Moniteur scientifique*, j'ai trouvé pour ce copal : chiffre de l'acide, 84.6 ; indice de Köttstorfer, 129.

J'ai eu en mains des échantillons divers de Sierra Léone sur lesquels j'ai trouvé : chiffre de l'acide, 129.3 à 130 ; indice de Köttstorfer, 129 à 131.8.

Action des principaux dissolvants :

Alcool éthylique. — Attaque à froid ; le copal gonfle, la solution est opaline et s'éclaircit par l'ébullition. Solution jaune très pâle. L'insoluble est jaunâtre, compact et brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	79.10	62.30

En présence d'un excès d'alcool, l'insoluble tombe à 34 0/0. M. Livache indique 60 0/0 d'insoluble (1).

(1) *Vernis et Huiles siccatives*, p. 13.

Ether ordinaire. — Agit comme l'alcool. L'insoluble est blanc jaunâtre, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	73.00	47.80

Alcool méthylique. — L'insoluble est jaunâtre et brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	76.60	49.20

Benzène. — L'insoluble est jaune brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	92.00	56.90

Acétone. — Le copal gonfle à froid, la solution est opaline et devient tout à fait laiteuse à l'ébullition. Elle s'éclaircit ensuite peu à peu. L'insoluble est jaune pâle, volumineux et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	66.90	40.30

Alcool amylique. — Attaque rapide à l'ébullition. L'insoluble est brun rouge, dur et brillant.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
Insoluble 0/0.....	72.70	4.80

Chloroforme. — Attaque à froid, le copal gonfle. L'insoluble est jaunâtre et brillant.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	52.40

Aniline. — Légère attaque à froid. A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète ; elle est d'abord jaune, puis passe au jaune rougeâtre. C'est de beaucoup la dissolution dans l'aniline la plus pâle. L'insoluble est dur et foncé. En raison des quelques impuretés contenues dans le copal, on peut admettre la solubilité comme presque parfaite.

	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.70

Aldéhyde benzoïque. — Attaque très énergique à froid et dissolution d'une grande partie du copal. La dissolution paraît très rapidement complète à l'ébullition. A froid, léger insoluble. L'insoluble est jaunâtre, la solution jaune rougeâtre.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	0.10	1.40	1.50

Tétrachlorure de carbone. — L'insoluble est brun foncé, dur et brillant.

Insoluble total.

Insoluble 0/0..... 70.90

Essence de térébenthine. — L'insoluble est brun foncé, dur et brillant.

Insoluble total.

Insoluble 0/0..... 71.40

Acétate d'amylo. — Attaque rapide à l'ébullition. Solution jaune pâle. L'insoluble, qui est de 0.30 0/0, est uniquement constitué par des impuretés. La solution est donc complète.

Insoluble 0/0..... Soluble

Je résume dans le tableau suivant les insolubles trouvés par ébullition :

	Benguels.	Angola blanc.	Angola rouge.	Congo.	Lerra-Leone.
Alcool éthylique.....	16.50	15.10	38.60	25.30	62.30
Alcool méthylique.....	46.90	46.70	68.00	55.30	49.20
Alcool amylique.....	0.90	1.40	7.00	2.20	4.80
Ether ordinaire.....	43.70	27.30	51.20	48.30	47.80
Chloroforme.....	47.30	43.70	65.70	59.60	52.40
Benzène.....	65.60	50.50	70.00	60.10	56.90
Acétone.....	24.80	5.40	5.50	45.80	40.30
Essence de térébenthine...	68.80	69.40	77.00	68.20	71.40
Aldéhyde benzoïque.....	14.10	4.30	soluble	48.70	1.50
Aniline.....	0.90	3.50	2.30	soluble	0.70
Acétate d'amylo.....	1.20	2.70	4.20	0.90	soluble
Tétrachlorure de carbone..	74.00	61.30	77.70	66.10	70.90

Remarques. — Alors que les 3 copals durs : Zanzibar, Madagascar et Demerara ne sont solubles complètement dans aucun des dissolvants cités, parmi les copals demi-durs, celui d'Angola rouge est soluble dans l'aldéhyde benzoïque, le Congo dans l'aniline et la Sierra-Léone dans l'acétate d'amylo.

M. Livache ayant annoncé (1) que le copal d'Angola était soluble dans l'essence de cajepout, j'ai vérifié cette affirmation. Comme il n'est pas fait mention de la variété, mes essais ont porté sur l'Angola blanc et l'Angola rouge. Voici les résultats auxquels je suis arrivé, en opérant dans les conditions précédemment indiquées (2) :

(1) *Vernis et Huiles siccatives*, p. 16.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 27, p. 549 ; 1902.

Angola blanc. — Légère attaque à froid. A l'ébullition, la solution est d'abord vert bleu, passe au vert jaune, puis au jaune. L'insoluble humide est peu coloré. Séché, il devient noirâtre, brillant et dur.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble. total.
Insoluble 0/0.....	9.60	0.30	9.90

Angola rouge. — A l'ébullition, le copal se gonfle beaucoup. La solution est d'abord vert jaune et passe ensuite au jaune, puis au jaune rougeâtre. L'insoluble humide est peu coloré, mais très volumineux. Séché, il devient noirâtre, brillant et dur.

	Insoluble. dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble 0/0.....	8.30	7.30	15.60

Ni l'une ni l'autre de ces variétés n'entre complètement en solution. Pourtant, M. Livache insiste bien sur ce caractère particulier « l'huile de cajeput a été employée à cause de sa propriété de dissoudre complètement le copal d'Angola » (1).

EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Action de l'étincelle électrique sur le mélange azote-oxygène aux basses températures; E. BRINER et E. DURAND (*C. R.*, t. 145, p. 248; 22. 7. 1907). — L'action de l'étincelle a été étudiée sur les mélanges $4N^2 + O^2$ (air), $N^2 + O^2$ et $N^2 + 2O^2$. Cette action avait lieu dans un tube laboratoire refroidi par l'air liquide, de façon à soustraire les produits formés à l'action de l'étincelle; un tube manométrique permettait de suivre l'opération.

Le corps qui se condense est presque exclusivement du peroxyde d'azote. Cependant dans les régions les plus rapprochées des électrodes on observe une tache bleu foncé qui se résout lors du réchauffement en une goutte bleue. Ce corps bleu qui ne peut être que l'oxyde N^2O^3 se forme en très petite quantité. L'oxydation de l'azote a donc lieu de la manière suivante : dans les régions très

(1) *Vernis et Huiles siccatives*, p. 68.

chaudes, formation de NO; dans les régions plus froides, oxydation de ce corps en N^2O^3 puis en NO^2 qui se condense sur les parois de l'appareil.

Les rendements (en gramme de NO^2 par kilowatt heure) sont les suivants : pour le mélange $(4N^2 + O^2) = 0.55$; pour $(N^2 + O^2) = 0.77$; pour $(N^2 + 2O^2) = 0.50$.

Les auteurs ont également déterminé les rendements à différentes pressions pour le mélange $N^2 + 2O^2$.

R. MARQUIS.

Chaleur de combustion et de formation du phosphure gazeux d'hydrogène ; P. LEMOULT (*C. R.*, t. 145, p. 374 ; 5. 8. 1907). — L'auteur a brûlé le phosphure gazeux PH^3 dans la bombe calorimétrique. La chaleur de combustion moléculaire trouvée est de 310^{cal} , à vol. constant et $311^{cal},2$ à pression constante. La chaleur de formation est la suivante : P blanc sol. + H^3 gaz = PH^3 gaz — $5^{cal},8$.

R. MARQUIS.

Sur les acides ortho et pyroarséniques ; E. BAUD (*C. R.*, t. 145, p. 322 ; 29. 7. 1907). — L'hydrate d'ac. arsénique As^3O^5 , $4H^2O$ placé sous cloche au-dessus de SO^4H^2 , à une temp. inférieure à $+10^\circ$ reste inaltéré. Mais à une temp. supérieure, par exemple $+15^\circ$ ou $+20^\circ$, il perd $2H^2O$ et donne l'acide pyroarsénique $As^3O^5 \cdot 2H^2O$ ou $As^3O^7H^4$. L'acidité moyenne de cet acide est de $+47^{cal},92$.

L'hydrate $As^3O^5 \cdot 4H^2O$ ou $As^3O^7H^4 \cdot 2H^2O$ est un hydrate d'acide pyroarsénique. Sa chaleur de dissolution, vers $+9^\circ$ est de $-2^{cal},514$. La chaleur de dissolution de l'hydrate $As^3O^5 \cdot 1.5H^2O$ est de $+2^{cal},306$ vers 10° . Les chaleurs de formation des différents hydrates sont les suivantes : $As^3O^5 + 1.5H^2O$ dégage $+3^{cal},694$; $As^3O^5 + 2H^2O$ dégage $+3^{cal},234$; $As^3O^5 + 4H^2O$ dégage $+8^{cal},514$.

R. MARQUIS.

Sur le poids atomique du radium ; Mme CURIE (*C. R.*, t. 145, p. 422 ; 19. 8. 1907). — L'auteur a expérimenté sur $0^{gr},4$ de chlorure de radium parfaitement pur, dont le spectre ne montrait plus que très faiblement la raie la plus forte du baryum.

La méthode employée consistait à doser à l'état de chlorure d'argent le chlore contenu dans un poids connu de chlorure de radium anhydre. Ce dernier s'obtient en chauffant le chlorure cristallisé pendant $1/2$ heure à 150° . La moyenne de trois expériences concordantes a conduit à la valeur $Ra = 226.18$ (en prenant $Ag = 107.8$ et $Cl = 35.4$).

R. MARQUIS.

Sur la dissociation du carbonate de chaux ; D. ZAVRIEFF (*C. R.*, t. 145, p. 428 ; 19. 8. 1907). — L'auteur a repris l'étude de cette question en prenant diverses précautions destinées à assurer l'exactitude des mesures. Les résultats sont les suivants :

Température	926°	910°	892°	870°	840°	815°	725°
Pressions en mm. de Hg.	1022	755	626	500	342	330	67

R. MARQUIS.

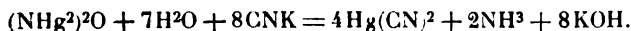
Azotate d'argent. Calorimétrie à la haute température ; GUINCHANT (*C. R.*, t. 145, p. 320 ; 29. 7. 1907). — L'auteur a déterminé la chaleur latente de fusion de l'azotate d'argent. La méthode était la suivante : une bouteille de platine contenant 150^{gr},6 d'azote d'argent pur était chauffée dans un four électrique à résistance, puis immergée dans l'eau d'un calorimètre. Les résultats des mesures sont les suivantes :

Chaleur spécifique de NO ³ Ag rhombique solide	Cal 0,141
Chaleur spécifique de NO ³ Ag rhomboédrique solide	0,149
Chaleur spécifique de NO ³ Ag fondu liquide	0,187
Chaleur de transformation de NO ³ Ag rhombique en NO ³ Ag rhomboédrique à 159°	4,9
Chaleur de fusion à 208°	17,6

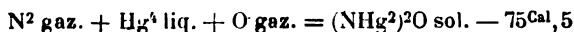
L'auteur a étudié une autre méthode basée sur les principes suivants : un appareil, isolé thermiquement par des enveloppes à vide, reçoit sous forme électrique des quantités de chaleur connues. On détermine la température stationnaire correspondant à une quantité de chaleur donnée par minute et on trace la courbe qui relie ces deux variables. Par application de cette méthode, on a trouvé pour la chaleur de fusion de NO³Ag : 17^{cal},9.

R. MARQUIS.

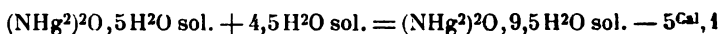
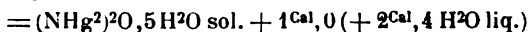
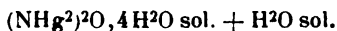
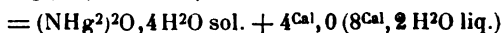
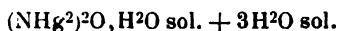
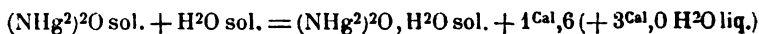
Données thermochimiques relatives à la base ammonio-mercurique et à ses hydrates ; H. GAUDECHON (*C. R.*, t. 144, p. 1419 ; 24. 6. 1907). — La base ammonio-mercurique (Voir *Bulletin*, t. 1, p. 845) n'est pas décomposée par KOH à froid, mais à chaud elle est intégralement décomposée en HgO et NH³. Le cyanure de K la dissout instantanément à froid d'après l'équation :



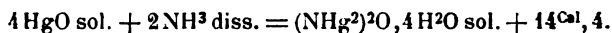
Cette réaction a été mise à profit pour déterminer la chaleur de formation de la base. On a trouvé :



Pour la chaleur de formation des hydrates, on a :



On a en outre :



R. MARQUIS.

Sur l'ionisation des sulfates chromiques ; Albert COLSON (*C. R.*, t. 144, p. 637 ; 18.3.1907). — Par des mesures de conductibilité électrique et des mesures cryoscopiques effectuées sur les solutions des divers sulfates chromiques préparés par lui, l'auteur montre que l'abaissement cryoscopique est influencé seulement par la concentration ou l'hydrolyse des solutions, mais non pas par leur degré d'ionisation.

R. MARQUIS.

Sur les propriétés et la constitution des aciers au tantale ; Léon GUILLET (*C. R.*, t. 145, p. 327 ; 29. 7. 1907). — L'auteur fait l'étude micrographique d'aciers au tantale de teneurs variant de 0.09 à 1.05 0/0 de Ta. Il en conclut que ces aciers, du moins lorsqu'ils sont peu carburés, ne présentent aucune propriété qui mérite d'attirer l'attention, au contraire de ce que l'on a dit jusqu'ici.

R. MARQUIS.

Etude sur les alliages de cobalt et d'étain ; F. DUCELLIEZ (*C. R.*, t. 145, p. 431 ; 19.8.1907). — Les culots contenant de 0 (?) à 57 0/0 d'étain donnent, par des traitements convenables à l'acide nitrique et à la potasse, des résidus contenant de 57 à 60 0/0 de Sn, teneur qui correspond à la formule CO_3Sn^2 . Ce corps se présente sous forme d'une poudre brillante sans aspect cristallin bien caractérisé ; $d = 8.86$. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du composé CoSn (*C. R.*, t. 144, p. 1432).

R. MARQUIS.

Contribution à l'étude des alliages de cobalt et d'étain ; F. DUCELLIEZ (*C. R.*, t. 145, p. 502 ; 9.9.1707).

Sur l'action de quelques corps sur l'iodure de potassium; B. SZILARD (*C. R.*, t. 145, p. 433; 19.8.1907). — Les oxydes de Fe, Co, Mn, Cu, Ni, Th, Ur, obtenus par calcination de l'azotate, décomposent l'iodure de K en sol. et mettent de l'iode en liberté.

Certains minéraux (tourmaline, pyromorphite, samarskite, fergusonite, clévéite, pech-blende) ont la même action. Le minéral le plus actif est la pechblende de Joachimstahl. Il n'est même pas nécessaire qu'il y ait contact entre l'iodure et le minerai; du papier iodoamidonné placé au-dessus de la pechblende humide, devient bleu.

La radioactivité de la pechblende n'a aucun rapport avec son activité sur KI.

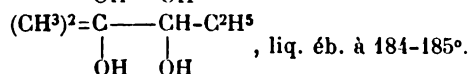
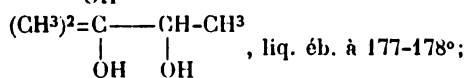
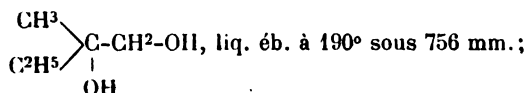
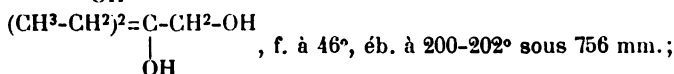
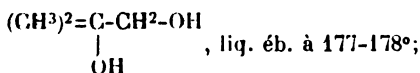
R. MARQUIS.

Nouvelle méthode très sensible pour la recherche qualitative du nickel; Em. POZZI-ESCOT (*C. R.*, t. 145, p. 435; 19.8.1907). La méthode proposée par l'auteur repose sur la formation en liqueur faiblement acide d'un molybdate de nickel insoluble, le molybdate de cobalt étant soluble dans ces conditions.

La réaction peut se faire sous le microscope, le molybdate de nickel ayant un aspect caractéristique.

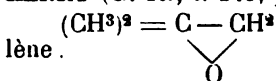
R. MARQUIS.

Sur l'hydratation sulfurique des oxydes éthyléniques; L. HENRY (*C. R.*, t. 144, p. 1404; 24. 6. 1907). — L'auteur prépare les glycols éthyléniques par hydratation des oxydes correspondants. Ceux-ci sont obtenus au moyen des monochlorhydrines des glycols, chlorhydrines qui sont elles-mêmes préparées par application de la réaction de Grignard aux cétones monochlorées ou aux éthers des ac. gras monochlorés. Les glycols suivants ont été obtenus :



R. MARQUIS.

Sur la synthèse de l'alcool isoamylique secondaire ; Louis HENRY (*C. R.*, t. 145, p. 21 ; 1. 7. 1907). — L'oxyde d'isobutylène



réagit facilement sur CH_3MgBr . Il se

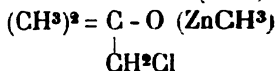
forme, avec un rendement de 80 0/0, du méthylisopropylcarbinol



Ce dernier n'a pu prendre naissance qu'à la suite d'une transposition moléculaire ; il est possible, d'après l'auteur, que l'oxyde d'isobutylène, au contact du dérivé magnésien, se soit transformé en aldéhyde isobutyrique.

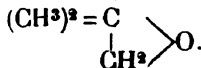
Cette réaction anormale permet à l'auteur d'expliquer le mécanisme des synthèses de l'alcool isoamylique secondaire réalisées par Winogradoff (1877) et Bogomolez (1881) en faisant réagir sur le zinc-méthyle soit le bromure de bromacétyle, soit le chlorure de chloracétyle. Ce mécanisme est le suivant :

Le groupement $-\text{COCl}$ (ou $-\text{COBr}$) réagit d'abord sur $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ en fournissant le corps intermédiaire



lequel par action du groupe $-\text{CH}_2\text{Cl}$ sur le groupement $=\text{C}-\text{O}(\text{ZnCH}_3)$

donne naissance transit. à l'oxyde d'isobutylène



Celui-ci enfin réagit sur le zinc-méthyle de la même façon que sur CH_3MgBr dans la réaction indiquée plus haut.

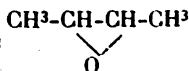
D'ailleurs, l'action du chlorure de chloracétyle sur CH_3MgBr fournit, à côté d'une notable quantité de chlorhydrine isobutylénique $(\text{CH}_3)_2 = \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl}$, une quantité appréciable d'alcool isoamylique secondaire.

R. MARQUIS.

Sur la stabilité structurale de l'oxyde d'éthylène ; Louis HENRY (*C. R.*, t. 145, p. 154 ; 16. 7. 1907). — Dans une note précédente, l'auteur a montré que l'action de l'oxyde d'isobutylène sur CH_3HgBr fournissait l'alcool isoamylique *secondaire*, par suite d'une transposition moléculaire. Il a repris alors l'étude de l'action de l'oxyde d'éthylène sur $\text{C}^2\text{H}_5\text{MgBr}$ et n'a pu que confirmer les observations de M. Grignard, c'est-à-dire la formation d'alcool *primaire*. L'oxyde d'éthylène réagit donc sans transformation préalable en aldéhyde.

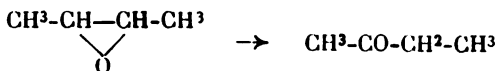
R. MARQUIS.

Sur l'oxyde d'éthylène biméthylé symétrique



Louis HENRY (*C. R.*, t. 145, p. 406 ; 19.8.1907). — Ce composé

réagit sur le bromure de méthylmagnésium en donnant exclusivement le diméthyléthylcarbinol $(\text{CH}^3)_2\text{C}(\text{OH})\text{-CH}^2\text{-CH}^3$. Cette réaction a donc été accompagnée d'une transposition moléculaire qui s'est faite dans le sens d'une transformation de l'oxyde en cétone :



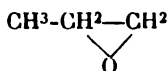
R. MARQUIS

Sur l'oxyde de propylène $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-CH-CH}^3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$; Louis HENRY (*C. R.*, t. 145, p. 453; 26.8.1907). — Dans une série de notes précédentes, l'auteur a montré que les oxydes d'éthylène diméthylés symétrique

et dissymétrique $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-CH-CH-CH}^3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ et $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3\text{-CH-CH}^2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ se compor-

taient avec CH^3MgBr comme s'ils subissaient une isomérisation préalable, le 1^{er} en cétone $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CH}^3$, le second en aldéhyde $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3\text{-CH-CHO} \end{array}$. L'oxyde d'éthylène, au contraire, réagit normalement, en donnant, comme l'a montré M. Grignard, des alcools primaires.

L'auteur montre aujourd'hui que l'oxyde de propylène



réagit également sans isomérisation préalable et donne avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ l'alcool secondaire $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}^2\text{-C}^2\text{H}^5$.

R. MARQUIS.

Sur la monochlorhydrine butylénique bissecondaire $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CHCl-CH}^3$, Louis HENRY (*C. R.*, t. 145, p. 498; 9.9.1907). — La monochlorhydrine butylénique bissecondaire résulte de l'addition de l'acide hypochloreux au diméthyl-éthylène. C'est un liquide incolore, quelque peu épais, d'une odeur agréable, bouillant à 138-139° sous 753mm., $d_{20} = 1.105$, $n_D = 1.44376$. Ce corps est fort sensible à l'action des alcalis libres et même de K^2CO^3 qui le transforment en oxyde d'éthylène diméthylé symétrique. R. MARQUIS.

Sur l'oxydation directe du toluène par catalyse ; Paul WOOG (*C. R.*, t. 145, p. 124 ; 8. 7. 1907). — L'auteur a essayé d'oxyder régulièrement le toluène sous l'influence de catalyseurs. Le toluène passant (sous forme de vapeurs entraînées par un courant d'air) sur de la ponce imprégnée de Fe_2O_3 et chauffée de 175° à 300° , se transforme partiellement en aldéhyde benzoïque. Le meilleur résultat a été obtenu en chauffant la ponce à 280° et le toluène à 90° . Le liquide condensé contenait alors 20 0/0 environ d'aldéhyde benzoïque. Si l'on chauffe au-dessus de 280° , l'oxyde de fer devient incandescent et il se dépose des produits charbonneux.

Dans les mêmes conditions, l'oxyde de nickel donne de l'ald. benzoïque à partir de 150° , l'incandescence se manifeste à 270° . La planure de cuivre oxydée fournit de l'ald. entre 180° et 260° . Avec MnO_2 , le carbure est complètement brûlé. Le charbon, employé sous forme de coke, a fourni à 200° un peu d'aldéhyde, mais surtout de l'ac. benzoïque qui se forme abondamment à 370° .

R. MARQUIS.

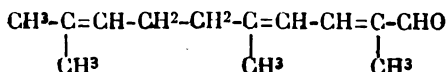
Sur le triphénylcarbinol. Action des acides malonique et cyanacétique ; R. FOSSE (*C. R.*, t. 145, p. 196 ; 16. 7. 1907). — Le triphénylcarbinol se condense avec les acides malonique et cyanacétique. Dans le premier cas on obtient l'acide triphényl-

propionique $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Dans le second cas, on obtient

deux acides triphénylméthylcyanacétiques isomères $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. L'un d'eux fond vers 155° en perdant CO_2 et en donnant un composé $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$, f. à 140° ; son sel de Na en sol. alcoolique, chauffé au B.-M., se décompose en carbonate alcalin et en composé f. à 140° . L'autre isomère f. vers 175° et perd CO_2 en fournissant un corps $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$ isomère du premier, f. à 211° .

R. MARQUIS.

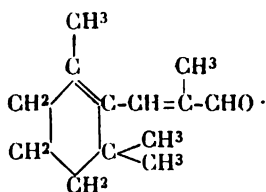
Synthèse d'une aldéhyde à odeur de violette : le cyclolémonylidène-propénal ; Ph. BARBIER (*C. R.*, t. 144, p. 1442 ; 24. 6. 1907). — Le citral et l'ald. propylique se condensent quand on traite par la soude diluée leur sol. hydroalcoolique en proportions équimoléculaires. Le produit obtenu est un liquide huileux qui paraît être un mélange de deux isomères, l'un bouillant à $147\text{--}148^\circ$ et l'autre $158\text{--}160^\circ$ sous 13 mm. La constitution du produit est la suivante :



Pour le transformer en composé cyclique, on le dissout dans l'ac. SO_3H^2 à 60 0/0, on chauffe qq. minutes à 50 60° et on verse sur de la glace.

La substance obtenue se sépare en deux fractions qui bouillent dans le vide à 123-125° et 132-133°. Ce sont des liquides légèrement huileux, de couleur faiblement ambrée. Avec la semicarbazide, ils donnent deux semicarbazones dont l'une est visqueuse et l'autre cristallisée et f. à 174-175°.

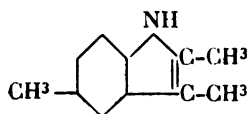
La constitution de ces aldéhydes est la suivante :



Elles possèdent une odeur intense de violettes fraîchement cueillies, très supérieure à celle de l'ionone. Malheureusement, elles s'oxydent très rapidement en perdant leur parfum.

R. MARQUIS.

Action des dérivés halogénés des acétones sur quelques amines aromatiques ; A. RICHARD (*C. R.*, t. 145, p. 129 ; 8. 7. 1907). — En traitant l'aniline ou les toluidines par l'acétone monochlorée ou l'acétone monobromée, l'auteur n'a pas obtenu de dérivés indoliques, mais bien des dérivés arylaminés de la forme $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$. Au contraire, en opérant avec la méthyléthylcétone α -chlorée (ou α -bromée) il a obtenu, conformément aux observations de Vladesco (*Bulletin*, t. 6), des indols. Entre autres, un triméthylindol de constitution



R. MARQUIS.

Recherche de l'invertine ou sucrase et du saccharose dans les divers organes de la vigne et dans quelques fruits ; V. MARTINAND (*C. R.*, t. 144, p. 1376 ; 17.6.1907). — La sucrase se retrouve dans toutes les parties de la vigne. La saccharose se rencontre dans les feuilles, dans la pulpe du raisin, et en très petite quantité dans les racines ; on n'a pas constaté sa présence dans le

jus s'écoulant librement du raisin, ni dans les parties ligneuses de la grappe.

L'invertine existe aussi dans les cerises, les groseilles, les grenades ; il y en a très peu dans les poires et point dans les pommes, oranges, citrons. Ces derniers fruits contiennent du saccharose, principalement le citron.

L'auteur conclut que l'hydrolyse du saccharose est faite dans les organes de la vigne par l'intermédiaire de la sucrase naturelle du raisin, et qu'il en existe toujours un excès considérable qui, répandu dans le moût, est capable d'intervertir tout le saccharose qu'on peut y ajouter, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'action hydrolysante des acides du fruit ou l'action de la sucrase secrétée par les levures, si les jus sont mis à fermenter.

R. MARQUIS.

Sur de nouvelles constantes caractéristiques des huiles ; E. LOUISE et E. SAUVAGE (*C. R.*, t. 145, p. 183 ; 16. 7. 1907).

— Les auteurs proposent d'identifier les huiles par la détermination de leur température de miscibilité avec l'acétone dans des conditions convenablement choisies.

R. MARQUIS.

Analyse immédiate du jaune d'œuf ; N.-A. BARBIERI (*C. R.*, t. 145, p. 133 ; 8. 7. 1907). — L'auteur décrit la méthode au moyen de laquelle il est parvenu à isoler du jaune d'œuf : 1° la tristéarine et la trioléine de l'huile ; 2° l'ovine (substance azotée, sulfurée et riche en phosphore qui se rapproche de l'ancienne cérébrine de Gobley). Ce corps, blanc, cristallin, f. à 180° ; 3° la cholestérine ; 4° du soufre cristallisé dont l'origine reste douteuse.

R. MARQUIS.

Sur l'origine des dépôts de la matière colorante des vins rouges ; V. MARTINAND (*C. R.*, t. 145, p. 258 ; 22. 7. 1907).

Sur l'acide malique dans les moûts et les vins. Sa consommation dans la fermentation ; W. MESTREZAT (*C. R.*, t. 145, p. 260 ; 22. 7. 1907).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 NOVEMBRE 1907.

Présidence de M. FREUNDLER, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. MUELLER (Justin), ingénieur chimiste, 96, boulevard Pereire, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. le docteur von VIETINGHOFF-SCHEEL, rédacteur en chef de la *Chemiker Zeitung* — Verlag der Chemiker Zeitung, Otto von Halem, Cothen (Anhalt) ;

M. SCHÖBER (William B.), professor of Chemistry, Lehigh University, Scuth Bethlehem, Pennsylvania (Etats-Unis) ;

M. Satish Chandra SARRU, 19-2, Chaku Khansama's Lane, Mirzapur street, Calcutta (Indes) ;

M. LE BAILLIF, pharmacien de 1^{re} classe, 125, rue de Paris, à Palaiseau ;

M. JANTSCH, docteur de l'Université de Zurich, Reichenberg (Bohême) ;

M. DAUFRESNE (Maurice), interne en pharmacie, hôpital Boucicaut, à Paris.

Est proposé pour être membre résident :

M. NICOLE (Adolphe), docteur ès sciences, chef du service technique et de publicité de la Société anonyme des produits Frédéric Bayer et C^{ie}, 24, rue d'Enghien, à Paris, présenté par MM. DIMITRI et BÉHAL.

Est proposé pour être membre non résident :

M. E. Frankland Armstrong JOFFRIA, 98, London Road Reading (Angleterre), présenté par MM. FOURNEAU et BÉHAL.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Le *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg* ;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de Joubert ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach.

La Société a reçu l'invitation de se faire représenter au banquet du dixième anniversaire de la *Verein Österreichischer Chemiker* qui se tiendra à Vienne, le 23 novembre, dans la salle des *Häuser des Gremiums der Wiener Kaufmannschaft*, IV Schwarzenbergplatz, 16.

MM. G. URRAIN et SCAL exposent à la *Société chimique* leurs recherches sur la *phosphorescence du contenu des fluorines* et répètent devant la Société quelques-unes de leurs expériences.

M. ROSENSTIEHL présente quelques considérations sur l'hydrolyse des sels.

M. VALEUR communique, au nom de M. Moureu et au sien, la suite de leurs recherches sur la spartéine.

L'hydrate d' α -méthylspartéinium $C^{15}H^{25}N^2 \cdot CH^3OH$ se décompose au-dessous de 100° en donnant une méthylspartéine brute. Cette base est constituée par un mélange de spartéine et de deux méthylspartéines isomériques : l' α - et la β -méthylspartéine.

L' α -méthylspartéine $C^{15}H^{25}N^2(CH^3)$ est un solide ; elle fond à $30-31^\circ$ et bout à $178-179^\circ$ (corr.) sous 11 mm. ; son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = -55^\circ.4$. La β -méthylspartéine $C^{15}H^{25}N^2(CH^3)$ est liquide et bout à $182-183^\circ$ (corr.) sous 13^{mm},5 ; son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = +9^\circ.9$.

Les deux bases diffèrent essentiellement l'une de l'autre par la propriété que possède seule l' α -méthylspartéine d'être isomérisée dans certaines conditions. C'est ainsi que le sulfate de cette base, chauffé en liqueur sulfurique, se transforme en le sulfométhylate d'une base nouvelle, l'*isospartéine*.

M. GUICHARD décrit une méthode de préparation des iodures métalliques.

M. WYROUBOFF dépose une note sur le bichromate de rubidium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 171. — Sur l'énergie acide de l'acide hyposulfureux
et sur la décomposition de cet acide;
par M. J.-A. MULLER

La constitution de l'acide thiosulfurique $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ pourrait faire croire que ce composé renferme deux atomes d'hydrogène n'ayant pas la même énergie acide.

Déjà M. Berthelot, dans ses *Recherches sur la série thionique*, a montré (1) que l'acide hyposulfureux ne possède pas de fonction d'acide faible, parce que, en particulier, les acides faibles n'agissent pas, ou sensiblement, sur l'hyposulfite de sodium.

J'ai cherché à démontrer, de plus, que les deux atomes d'hydrogène de l'acide hyposulfureux ont même énergie acide.

Les expériences que j'ai faites à ce sujet ont consisté à mélanger 250 cc. d'une solution d'hyposulfite de sodium à différentes concentrations, à un volume égal d'une solution d'acide chlorhydrique, également à des concentrations différentes, et à observer la température finale du mélange autant que possible avant la formation de toute trace de trouble dû à la mise en liberté de soufre. Deux expériences préliminaires, faites en mélangeant, dans les mêmes conditions et en prenant les mêmes soins, de l'eau à de l'eau à des températures différentes, m'ont du reste montré que la température finale du mélange concordait, à deux millièmes de degré près, avec la température calculée.

Toutes les déterminations suivantes ont été faites entre 12°,2 et 13°,5; voici les résultats des expériences les mieux réussies :

I. — Système : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$

Concentration moléculaire		Chaleur absorbée (pour une mol. hypo.)
Hypo.	HCl.	
4 litres	2 litres	Cal 1,60
4 —	2 —	1,55
4 —	4 —	1,64
4 —	4 —	1,61
8 —	8 —	1,12
8 —	8 —	1,07
16 —	16 —	0,74
16 —	16 —	0,84

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 2, p. 100 et 101.

II. — *Système* : $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 2\text{HCl}$

Concentration moléculaire		Chaleur absorbée. (pour une mol. hypo).
Hypo.	HCl.	Cal
4 litres	2 litres	2,33
4 —	2 —	2,30
4 —	2 —	2,33
8 —	4 —	1,80
8 —	4 —	1,81
8 —	4 —	1,65
16 —	8 —	1,42
16 —	8 —	1,33

Des chaleurs ainsi absorbées par molécule-gramme d'hyposulfite, il y a lieu de retrancher les chaleurs de dilution des solutions de ce sel et d'acide chlorhydrique dans un égal volume d'eau. En ce qui concerne les solutions d'hyposulfite, il n'y a que celles à 4 molécules par litre qui m'aient donné une absorption de chaleur appréciable, soit 0, Cal, 22; pour les concentrations moindres, la température finale du mélange concordait toujours, à 1 ou 2 millièmes de degré près, avec la température calculée.

Quant aux solutions d'acide chlorhydrique, il résulte des déterminations de M. Berthelot (1) qu'une solution de cet acide, à une molécule dans 2 litres, diluée dans son volume d'eau, dégage 0, Cal, 05 et qu'au delà de cette dilution, les résultats ne sont plus sensibles au thermomètre.

En corrigeant, d'après ces données, les nombres indiqués plus haut et en prenant la moyenne des résultats obtenus dans les différents cas, on peut dresser les tableaux suivants :

I. — *Système* : $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + \text{HCl}$

Concentration du système.	Chaleur absorbée (pour une mol. hypo.)
	Cal
6 litres.....	1,41
8 —	1,42
16 —	1,10
32 —	0,79

II. — *Système* : $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 2\text{HCl}$

Concentration de système.	Chaleur absorbée (pour une mol. hypo.)
	Cal
8 litres.....	2,17
16 —	1,75
32 —	1,38

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 395.

Dans aucun cas, l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hyposulfite ne donne donc lieu à un dégagement de chaleur : aucun des deux atomes d'hydrogène de la molécule d'acide hyposulfureux ne possède donc l'énergie d'un acide faible. De plus, si l'énergie acide de l'un de ces atomes était notablement différente de celle de l'autre, l'action d'une molécule d'acide chlorhydrique sur une molécule d'hyposulfite produirait un effet thermique d'autant plus différent de celui d'une seconde molécule d'acide, que cette différence serait elle-même plus grande. Or, si l'on compare, pour une même concentration des systèmes, les nombres du système I à ceux du système II des tableaux précédents, on trouve les résultats que voici :

Concentration du système.	Action d'une mol. HCl. cal	Action d'une seconde mol. HCl.		
		cal	cal	cal
8 litres.....	1,42	2,17	— 1,42	= 0,75
16 —	1,10	1,75	— 1,10	= 0,65
32 —	0,79	1,38	— 0,79	= 0,59

Ainsi, au fur et à mesure que la dilution augmente, c'est-à-dire que la formation de réactions secondaires, telles que la décomposition de l'acide hyposulfureux et la production d'autres composés thioniques, deviennent de moins en moins probables ou de plus en plus lentes, l'effet thermique dû à une molécule d'acide chlorhydrique se rapproche de celui produit par une seconde molécule : or, l'égalité de ces deux effets entraîne, dans ce cas, celle de l'énergie acide des deux atomes d'hydrogène de la molécule d'acide hyposulfureux. En effet, si, — comme semble le montrer la décomposition de l'acide hyposulfureux, — il se produit d'abord, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hyposulfite, un hyposulfite acide, l'expérience montre que les deux réactions

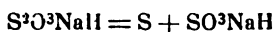


donnent lieu au même effet thermique en solution étendue.

L'acide hyposulfureux est, on le sait, un acide très instable : même dans le cas des mélanges précédents les plus dilués et à des températures voisines de 12°, le trouble dû à la formation de soufre libre commençait déjà à être sensible au bout de 1 m. 30 s. ; la décomposition se poursuivait ensuite progressivement et, au bout d'un temps plus ou moins long, le soufre était complètement rassemblé. Cependant, avec les mélanges $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + 2\text{HCl}$, je n'ai jamais obtenu, dans ces conditions, même après plusieurs jours,

la quantité théorique de soufre, soit un atome par molécule d'acide hyposulfureux. Ainsi dans une expérience où l'on avait employé 250 cc. $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ (1 mol. = 8 lit.) et autant d'acide chlorhydrique (1 mol. = 4 lit.), on a obtenu 0^{gr},872 de soufre au lieu de 1^{gr},002; dans une autre expérience, où les dilutions étaient doubles, on a trouvé 0^{gr},437 de soufre au lieu de 0^{gr},501, soit 87 0/0 de la quantité théorique dans les deux cas. Au contraire, avec les mélanges $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + \text{HCl}$, les poids de soufre précipité au bout de plusieurs jours étaient toujours très voisins des poids théoriques; on a, en effet, obtenu pour un mélange de 250 cc. $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ (1 mol. = 8 lit.) et 250 cc. HCl (1 mol. = 8 lit.), 0^{gr},514, au lieu de 0^{gr},501 et, pour une dilution double, 0^{gr},250, nombre théorique.

Il est probable que dans ces derniers cas, c'est-à-dire avec les mélanges $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + \text{HCl}$, il se produise un hyposulfite acide dont la moitié se décompose ensuite selon l'équation



et que cette décomposition, grâce à la formation du bisulfite, est totale, alors que celle de l'acide hyposulfureux libre, en acide sulfureux et soufre, ne l'est pas.

**N° 172. — Sur le Bauxium de Bayer, par MM. G. GRINER
et G. URBAIN**

M. Bayer (*Bull. Soc. Ch.*, 1894, t. 4, p. 534 et 1155) a annoncé l'existence dans la bauxite du Var d'un nouvel élément : le *Bauxium*, dont il a pu obtenir environ deux grammes provenant des résidus du traitement d'un million de kilogrammes de minerai, employés à la fabrication industrielle de l'aluminium.

Le travail de M. Bayer inspire confiance : la bauxite est traitée par le carbonate de soude en flamme oxydante dans un four à réverbère. En reprenant la masse par l'eau, on obtient une liqueur alcaline dont l'alumine est précipitée par un courant de gaz carbonique. Théoriquement, le carbonate de soude employé dans ce traitement sert indéfiniment. En pratique, il n'en n'est pas ainsi et il est nécessaire après un certain nombre de traitements semblables de le purifier par des cristallisations successives.

Ce sont les eaux-mères de ces cristaux que M. Bayer a analysées et traitées.

Elles forment un liquide huileux brun-jaune foncé et renferment tous les métaux qui peuvent exister en solution avec un excès de carbonate de soude et que contient la bauxite. L'analyse de ces

liqueurs y a révélé la présence des acides chromique, vanadique, molybdique, tungstique, phosphorique, arsénique, silicique, de l'aluminium, du magnésium, de la chaux, etc.

Le vanadium a été séparé d'abord approximativement de ces liqueurs à l'état de vanadate d'ammoniaque, en les sursaturant avec du chlorhydrate d'ammoniaque. Le chrome a été éliminé en saturant les eaux-mères par l' H^2S . Le précipité d'hydroxyde de chrome est séparé par filtration, puis la liqueur est additionnée d' HCl jusqu'à réaction fortement acide. Il se forme alors un précipité de sulfures contenant les éléments Sb, As, Mo, Se, Te, V, Wo, Sn.

La calcination à l'air de ces sulfures élimine la presque totalité du soufre, de l'arsenic et du sélénium. Le résidu de la calcination est repris par l'ammoniaque, et la liqueur ammoniacale est additionnée d'azotate d'ammoniaque à saturation pour éliminer le vanadium qui avait échappé au premier traitement par les sels ammoniacaux.

En concentrant la liqueur filtrée, M. Bayer a obtenu des cristaux de molybdate d'ammoniaque et des cristaux verts qu'il a séparés mécaniquement des premiers. Ces cristaux verts renferment du molybdène et une autre substance que l'auteur considère comme un élément nouveau : le bauxium.

Pour séparer le bauxium du molybdène, les cristaux ont été dissous dans l'acide chlorhydrique et la liqueur a été traitée par l'hydrogène sulfuré qui, après plusieurs réoxydations successives de la liqueur, précipite, par des traitements répétés, le molybdène en totalité. Le sulfure brun de molybdène n'entraîne pas du nouvel élément dans sa précipitation et celui-ci reste dans la liqueur qui est devenue violette.

Cette liqueur violette s'oxyde à l'air et donne une liqueur jaune pendant sa concentration.

M. Bayer a décrit les réactions que donnent les dissolutions de bauxium pur, et qui lui semblent les plus caractéristiques.

Nous avons examiné une dissolution très étendue de bauxium préparé par M. Bayer et nous avons vérifié d'abord les réactions indiquées par ce chimiste. Nous avons alors soumis l'extrait sec de cette liqueur à l'analyse spectrale en employant la méthode des spectres d'arc.

Nous ne pensons pas qu'il soit superflu de donner ici un aperçu de cette méthode d'observation plus familière aux physiciens qu'aux chimistes, et des services qu'elle peut rendre dans les recherches un peu délicates de l'analyse chimique.

Les électrodes dont nous faisons usage sont des charbons de lampe à arc pleins, d'environ 5 mm. de diamètre et de fabrication courante. Le charbon inférieur, relié au pôle positif, est creusé à son extrémité, au moyen d'une fraise, en forme de petit creuset destiné à recevoir la matière sous forme solide. Pour alimenter un tel arc, nous employons le courant continu du secteur, en intercalant dans le circuit une résistance telle que l'intensité du courant soit comprise entre 10 et 15 ampères.

Ces électrodes sont généralement fort impures, nous les purgeons de la majeure partie de leurs impuretés en y faisant passer un courant d'une vingtaine d'ampères avant de placer la substance dans le creuset. Pour plus de sûreté, nous photographions d'abord le spectre que donnent les électrodes purgées, de manière à tenir compte des raies parasites qui restent, toujours en petit nombre, et qui peuvent se superposer ensuite au spectre de la substance à étudier. On met ensuite cette substance dans le creuset et on fait de nouveau passer le courant. La photographie de ce spectre est prise sur la même plaque que la photographie précédente. Comme échelle, on photographie ensuite l'arc jaillissant entre deux tiges de fer.

Les poses durent quelques secondes, avec notre spectrographe dont tout l'équipage optique est en quartz. Nous usons dans une expérience souvent moins d'un dixième de milligramme de substance, ce qui suffit à nous donner des spectres généralement fort beaux.

La méthode est d'une extrême généralité; seuls quelques métalloïdes ne donnent pas de spectres dans ces conditions. Nous étudions spécialement les régions comprises entre $\delta=2700$ et 3400 . Entre ces limites les spectres d'arc ne renferment que très peu de raies parasites provenant des électrodes et l'on n'est pas gêné par les bandes du carbone moins réfrangibles. D'autre part, les spectres d'arc des divers éléments sont très bien déterminés. Les tables de longueurs d'onde dressées tant par MM. Exner et Haschek que par M. Kayser et ses élèves sont très complètes, très exactes et d'un emploi particulièrement commode.

Toutes les opérations signalées plus haut sont très rapides. On obtient la photographie de tels spectres en quelques minutes et lorsque les négatifs sont secs, on peut avec quelque habitude, déterminer tous les métaux contenus dans un mélange en beaucoup moins de temps et avec incomparablement plus de certitude que par n'importe quelles autres méthodes d'analyse. Il en reste, en

outre, un document durable que l'on peut consulter à loisir. Il serait certainement désirable que cette excellente méthode de spectrographie de l'arc se généralise dans les laboratoires de chimie et soit vulgarisée par l'enseignement.

Un premier examen rapide du spectre de la substance de Bayer nous a montré qu'elle ne pouvait contenir en proportions appréciables aucun élément nouveau. Les raies du vanadium y étaient à tel point nombreuses et intenses, qu'il était impossible de douter que le vanadium n'était pas la substance principale contenue dans la dissolution. La présence du tungstène était également très manifeste.

Nous avons alors répété les réactions indiquées comme caractéristiques du bauxium en les comparant avec celles d'une solution de vanadate d'ammoniaque convenablement diluée et renfermant une petite quantité de tungstate d'ammoniaque.

En ajoutant avec ménagement de l'acide chlorhydrique à la dissolution témoin, nous avons obtenu une solution jaune identique comme coloration et comme réaction au papier de tournesol à la dissolution de Bayer.

L'azotate d'argent et le chlorure de baryum ont donné les mêmes précipités avec les deux dissolutions. Elles se sont comportées de même vis à vis de l'hydrogène sulfuré et de l'eau oxygénée.

Bien qu'il fut évident que le bauxium n'était pas un élément nouveau, nous avons cherché à préciser la nature de toutes les substances que pouvait contenir la dissolution, dans le but de rechercher si les traitements si laborieux de M. Bayer n'avaient pas concentré avec le vanadium et le tungstène quelque substance présentant des raies nouvelles. A cet effet nous avons traité la dissolution par l'hydrogène sulfuré. Ce réactif nous a donné quelques légers flocons bruns que nous avons recueilli sur un petit filtre. Après séchage et coloration du filtre il est resté une petite quantité de cendres dont le poids était de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de milligramme.

Une spectrographie de cette substance nous a révélé principalement la présence du molybdène et du tungstène, bien que l'on admette que ce dernier corps ne précipite pas par l' H_2S en liqueur légèrement acide.

Cette expérience montre que le tungstène est notablement entraîné par le molybdène lorsque l'on précipite directement le sulfure de ce dernier.

Voici d'ailleurs le résultat de nos observations :

41 raies notables appartiennent au tungstène.			
33	—	—	molybdène.
15	—	—	vanadium.
11	—	—	cuivre.
8	—	—	platine.
6	—	—	bismuth.
3	—	—	plomb.

La présence de ces corps n'est pas douteuse, car les raies observées sont précisément les plus caractéristiques de ces éléments; nous avons négligé les raies faibles et très faibles qui figuraient en très grand nombre dans ce spectre.

Le vanadium, le cuivre, le platine, le bismuth et le plomb ne sont qu'à l'état de traces dans cette trace; quant à la présence du platine, elle est vraisemblablement accidentelle.

Il est probable que M. Bayer s'est illusionné sur les raies du spectre visible qu'il a cru caractéristiques du bauxium et dont il a omis d'indiquer les longueurs d'onde.

La matière séparée du précipité de sulfures a été ensuite spectrographiée en prenant d'abord comme spectre de comparaison celui du vanadium pur, puis celui du fer.

Il y eut coïncidence absolue entre toutes les raies du vanadium et la majeure partie des raies du bauxium. Seules 25 raies fortes du bauxium ne coïncidaient pas avec celles du vanadium. Dans un spectre contenant peut-être mille raies nous avons négligé les raies faibles et très faibles. Ces 25 raies ont été mesurées sur la photographie où le spectre du fer figurait comme spectre de comparaison.

Ce sont les suivantes (1) :

Élément.		Élément.	
Wo.....	2695,7	Wo.....	2833,7
Wo.....	2709,1	Wo.....	2841,7
Wo.....	2721,4	Wo.....	2844,1
Fe.....	2735,7	Na.....	2853,0
Wo.....	2748,8	Si.....	2881,7
Wo.....	2762,3	Fe.....	3021,0
Wo.....	2764,3	Ca-Wo.....	3159,0
Wo.....	2779,9	Mo.....	3170,5
Wo.....	2783,1	Ca.....	3179,6
Wo.....	2792,7	Ca.....	3362,0
Wo.....	2813,4	Fr.....	3475,6
Wo.....	2817,9	Wo.....	3632,1
Wo.....	2831,5		

(1) Nous nous sommes assurés d'autre part de la présence des raies suivantes, les plus caractéristiques du tungstène, en l'absence du vanadium. En présence

On peut déduire de cet ensemble de mesures que le bauxium est un mélange de vanadium et de tungstène, souillé par une trace de molybdène, de Cu, de Bi, de Pb, de Ca et de Na.

L'erreur de M. Bayer provient de ce qu'il a accordé trop de confiance à l'efficacité de la précipitation du vanadium à l'état de vanadate d'ammoniaque pour séparer le vanadium de ses dissolutions et à la réputation d'insolubilité de l'acide tungstique. Convaincu qu'il avait séparé de ses dissolutions la totalité du vanadium et du tungstène, cet auteur s'est laissé tromper par des colorations dont il ignorait l'origine.

**N° 173. — Sur le dosage volumétrique du nickel ;
par MM. H. CANTONI et M. ROSENSTEIN.**

Nous résumons dans ces quelques lignes les résultats que nous avons obtenus en étudiant le dosage volumétrique du nickel au moyen du ferro et du ferricyanure de potassium. Ce procédé ne peut malheureusement s'appliquer qu'en opérant avec le nickel seul ou en présence des sels aluminoterreux et alcalins. Il consiste à précipiter le nickel soit à l'état de ferrocyanure soit à l'état de ferricyanure, et à déterminer l'excès de réactif employé par un essai à la touche en employant, comme indicateur, du chlorure ferrique ou de l'acétate d'urane — dans le cas du ferrocyanure de potassium — et du sulfate ferreux — dans celui du ferricyanure de potassium. Nous avons opéré de la façon suivante : sur du papier filtre plié et quelquefois même plié plusieurs fois sur lui-même suivant la finesse du précipité, nous avons laissé tomber une goutte de la solution à analyser à laquelle on a ajouté du réactif ; puis on a étalé la feuille de papier en faisant l'essai à la touche sur le côté opposé à celui qui avait absorbé la goutte de liquide. De cette façon, on décèle très facilement le léger excès de réactif employé, et on évite le contact du précipité avec l'indicateur.

Afin de bien connaître les conditions dans lesquelles doivent se faire les titrations, nous avons examiné successivement quelle

du vanadium, ces raies perdent beaucoup de leur intérêt parce qu'elles sont très voisines de raies généralement fortes du vanadium et qu'il peut en résulter des confusions.

2896,5	2944,5	2947,0	3043,9
3085,0	3215,7	3300,9	3331,8
3195,4	3545,4	3617,6	"

était l'action de quantités variables, d'acide acétique, des acétates de soude et d'ammonium et des sulfates de soude, de potasse et d'ammonium. Nous avons choisi de préférence ces acides et ces sels parce que ce sont ceux que l'on rencontre le plus fréquemment dans une analyse volumétrique. Les essais qui suivent ont été faits avec des solutions neutres ; les résultats concordent passablement bien entre eux.

Solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.	Nombre de cc. de $\text{K}^+\text{Fe}(\text{CN})_6$ employé. Indicateurs :		Nombre de cc. de $\text{K}^+\text{Fe}(\text{CN})_6$ employé. Indicateur : Sulfate ferreux.
	Chlorure ferrique.	Acétate d'urane.	
cc.	cc.	cc.	cc.
5	9,5	9,54	6,16
5	9,48	9,52	6,14
5	9,48	9,52	6,15
10	18,96	19,05	12,30
10	18,98	19,08	12,30
10	19,00	19,05	12,35
10	19,98	19,02	12,32
10	19,92	19,05	12,31
10	19,00	19,02	12,30
10	19,00	19,05	12,32
10	19,00	19,05	12,35
10	19,02	19,08	12,30
10	19,00	19,05	12,30
20	38,08	38,12	24,70
20	38,04	38,10	24,66
A chaud.			
10	—	—	12,10
10	—	—	12,10
10	—	—	12,05
10	—	—	12,08
10	—	—	12,10
10	—	—	12,08

Les chiffres obtenus en employant le chlorure ferrique comme indicateur, sont plus faibles que ceux obtenus en utilisant l'acétate d'urane. Le premier indicateur paraît être plus sensible ; nous avons préféré opérer avec celui-ci, qu'avec l'acétate d'urane ; la coloration bleue est excessivement sensible.

Les valeurs obtenues en opérant à chaud, sont légèrement plus faibles ; nous croyons que ces différences proviennent simplement du fait que le précipité, devenant plus fin, passe facilement à travers les pores du filtre et réagit avec l'indicateur employé. Il faut,

pour éviter cela, plier le filtre plusieurs fois sur lui-même avant de faire l'essai à la touche.

Pour opérer toujours avec le même volume de liquide, nous avons varié les volumes d'eau à ajouter suivant les quantités des solutions ajoutées au sel de nickel.

Action de CH_3COOH .

Solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.	Nombre de cc. de CH^3COOH ajouté.	Volume d'eau.	Nombre de cc. de la solution de $\text{K}^+\text{Fe}(\text{CN})^+$ employé.		Nombre de cc. de $\text{K}^+\text{Fe}(\text{CN})^+$ employé.
			Indicateurs :		
			Chlorure ferrique.	Acétate d'urane.	
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	100	95	11,00	11,04	6,85
5	100	95	11,00	11,04	6,88
5	80	115	10,60	10,66	6,82
5	80	115	10,58	10,63	6,82
5	60	135	10,56	10,60	6,78
5	60	135	10,56	10,60	6,75
5	40	155	10,24	10,30	6,74
5	40	155	10,28	10,30	6,74
5	20	175	9,84	9,88	6,62
5	20	175	9,84	9,88	6,64
5	10	185	9,56	9,58	6,36
5	10	185	9,54	9,58	6,34
5	—	195	9,50	9,54	6,24
5	—	195	9,48	9,52	6,22

Les résultats obtenus en opérant en présence de l'acide acétique sont beaucoup plus forts que ceux obtenus en l'absence de cet acide. Dans le cas du ferrocyanure de potassium, les différences atteignent jusqu'à 1 cc. $1/2$; dans celui du ferricyanure, les variations sont plus faibles, et atteignent à peine $4/10$ de cc. pour 5 cc. de notre solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Action de CH_3COONa .

Solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)^2$.	Nombre de cc. de CH_3COONa à 10 0/0 ajouté.	Volume d'eau.	Nombre de cc. de la solution de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$ employé.		Nombre de cc. de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$ employé.
			Indicateurs :		
			Chlorure ferrique.	Acetate d'urane.	
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	100	95	10,68	10,74	6,64
5	100	95	10,65	10,7	6,62
5	80	115	10,58	10,62	6,58
5	80	115	10,58	10,62	6,56
5	60	135	10,34	10,4	6,44
5	60	135	10,37	10,4	6,42
5	40	155	10,1	10,16	6,36
5	40	155	10,14	10,18	6,36
5	20	175	9,72	9,78	6,28
5	20	175	9,75	9,78	6,26
5	10	185	9,56	9,6	6,24
5	10	185	9,54	9,58	6,22
5	—	195	9,5	9,54	6,22
5	—	195	9,5	9,55	6,22

Action de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)^2$.	Nombre de cc. de $\text{CH}_3\text{COONH}^4$ à 10 0/0 ajouté.	Volume d'eau.	Nombre de cc. de la solution de $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$ employé.		Nombre de cc. de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$ employé.
			Indicateurs :		
			Chlorure ferrique.	Acetate d'urane.	
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	100	95	10,78	10,82	6,05
5	100	95	10,76	10,8	6,06
5	80	115	10,62	10,65	6,10
5	80	115	10,64	10,66	6,12
5	60	135	10,42	10,48	6,16
5	60	135	10,44	10,48	6,18
5	40	155	10,22	10,28	6,18
5	40	155	10,2	10,26	6,18
5	20	175	9,9	9,95	6,20
5	20	175	9,86	9,92	6,20
5	10	185	9,6	9,62	6,20
5	10	185	9,58	9,62	6,22
5	—	195	9,5	9,55	6,22
5	—	195	9,52	9,55	6,22

Action de Na²SO⁴.

Solution de Ni(NO ³) ² .	Nombre de cc. de Na ² SO ⁴ à 10 0/0 ajouté.	Volume d'eau.	Nombre de cc. de la solution de K ³ Fe(CN) ⁶ employé.		Nombre de cc. de K ³ Fe(CN) ⁶ employé.
			Indicateurs :		
			Chlorure ferrique.	Acétate d'urane.	
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	100	95	9,92	9,98	5,82
5	100	95	9,94	9,98	5,80
5	80	115	9,88	9,92	5,84
5	80	115	9,9	9,95	5,86
5	60	135	9,8	9,88	5,92
5	60	135	9,8	9,86	5,95
5	40	155	9,68	9,72	5,98
5	40	155	9,66	9,72	5,98
5	20	175	9,62	9,68	6,00
5	20	175	9,6	9,66	6,02
5	10	185	9,58	9,62	6,12
5	10	185	9,58	9,62	6,12
5	—	195	9,5	9,55	6,22
5	—	195	9,5	9,56	6,22

Action de K²SO⁴.

Solution de Ni(NO ³) ² .	Nombre de cc. de K ² SO ⁴ à 10 0/0 ajouté.	Volume d'eau.	Nombre de cc. de la solution de K ³ Fe(CN) ⁶ employé.		Nombre de cc. de K ³ Fe(CN) ⁶ employé.
			Indicateurs :		
			Chlorure ferrique.	Acetate d'urane.	
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	100	95	10,18	10,24	5,85
5	100	95	10,16	10,24	5,82
5	80	115	10,1	10,16	5,90
5	80	115	10,03	10,15	5,90
5	60	135	9,9	9,95	5,98
5	60	135	9,92	9,98	5,96
5	40	155	9,78	9,84	6,02
5	40	155	9,78	9,82	6,00
5	20	175	9,66	9,7	6,12
5	20	175	9,62	9,68	6,15
5	10	185	9,58	9,62	6,16
5	10	185	9,58	9,62	6,16
5	—	195	9,5	9,55	6,20
5	—	195	9,5	9,56	6,20

Action de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Nombre de cc. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 10 0/0 ajouté.	Volume d'eau.	Nombre de cc. de la solution de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})_6$ employé.		Nombre de cc. de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})_6$ employé.
			Indicateurs :		
			Chlorure ferrique.	Acétate d'urane.	
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
5	100	95	10,38	10,12	5,62
5	100	95	10,38	10,42	5,64
5	80	115	10,32	10,38	5,66
5	80	115	10,34	10,4	5,66
5	60	135	10,26	10,28	5,72
5	60	135	10,28	10,3	5,75
5	40	155	10,1	10,16	5,85
5	40	155	10,12	10,16	5,85
5	20	175	9,92	9,98	6,02
5	20	175	9,96	10,0	6,05
5	10	185	9,68	9,72	6,12
5	10	185	9,66	9,7	6,15
5	—	195	9,52	9,6	6,20
5	—	195	9,5	9,58	6,22

La présence de la solution à 10 0/0 d'acétate de soude agit plus faiblement que l'acide acétique, mais dans le même sens. L'acétate d'ammonium agit d'une façon analogue pour ce qui concerne le ferrocyanure, mais pour le ferricyanure sa présence fait diminuer le nombre de centimètres cubes nécessaire à la réaction. Sans adjonction de sel, pour 5 cc. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, il a fallu 6^{cc},22 cc. de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$, et en présence de 100 cc. d'une solution à 10 0/0 de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, le nombre de cc. de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$ employé a baissé à 6,05.

Des trois sulfates alcalins, c'est le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ qui produit les plus fortes différences dans le cas du ferrocyanure de potassium. Elles sont toujours dans le même sens et atteignent jusqu'à 0,8-0,9 cc. de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$ pour 5 cc. de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Le sulfate de soude est celui qui agit le moins énergiquement ; le sel de potassium est intermédiaire.

Pour ce qui concerne le ferricyanure de potassium, le même fait observé pour l'acétate d'ammonium est constaté pour les trois sulfates alcalins ; le nombre de cc. de $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$ décroît avec l'augmentation des quantités de sulfate-alcalin ajoutées à la solution. Les différences atteignent jusqu'à 6/10 de cc. ; c'est le sulfate d'ammonium qui présente les plus fortes variations.

Nous déduisons de ces différents résultats qu'il est préférable de déterminer la précipitation du nickel en solution très légèrement acétique, et d'opérer la titration de la solution du ferro ou de ferricyanure dans les mêmes conditions.

L'emploi du ferricyanure est toutefois préférable à celui du ferrocyanure ; les différences obtenues par la présence des solutions salines et de l'acide acétique sont beaucoup plus faibles que celles constatées en opérant avec le ferrocyanure de potassium. Il est cependant important de titrer les solutions de ferro et de ferricyanure de potassium, non par d'autres réactifs comme le permanganate, etc., mais bien par une solution connue de nickel qu'on obtient facilement et rapidement en ayant recours à l'électrolyse. Dans une capsule de platine de Classen dépolie, on électrolyse une solution ammoniacale et froide de sulfate de nickel en présence d'un peu de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Après avoir obtenu un dépôt de nickel métallique, qu'on jugera suffisant suivant les circonstances, on décante le liquide surnageant ; le dépôt gris mat bien adhérent est lavé à l'eau courante, séché à l'alcool et pesé après dessiccation à 100°. Le nickel est redissous dans un acide en mettant la quantité strictement nécessaire ; on neutralise par NaOH si c'est nécessaire, puis on titre directement par la solution de ferro ou de ferricyanure de potassium après avoir ajouté quelques cc. d'eau, en opérant comme il a été indiqué. On détermine ainsi le titre des solutions. Il faut éviter de prolonger trop longtemps l'action du courant dans l'électrolyse car il peut se former un peu de sulfure qui pourrait souiller le nickel déposé.

(Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.)

N° 174. — Sur le dosage volumétrique du mercure dans ses minerais ; par M. J.-A. MULLER

La réduction des sels de mercure par l'aldéhyde formique, en présence de soude caustique, a été préconisée, comme on le sait, pour doser cette aldéhyde ; cette réduction peut également être utilisée pour doser le mercure, en général (1), et particulièrement dans ses minerais.

En principe, ce dosage consiste à précipiter le mercure d'une solution aqueuse par le formol employé en excès, après addition d'iodure de potassium et de soude, puis à dissoudre, après lavage,

(1) E. RUPP. *Arch. der Pharm.*, t. 243, p. 300-303; 1905 et *D. ch. G.*, t. 39, p. 3702-3704.

le mercure précipité dans un volume connu de liqueur d'iode, avec excès d'iodure de potassium, et à revenir avec la liqueur d'hypo-sulfite.

Afin de vérifier quelle est l'exactitude que comporte cette méthode, j'ai préparé une liqueur double déci-normale de mercure en dissolvant un poids connu de ce métal pur dans l'acide azotique, puis étendant la solution avec de l'eau à 15°. J'ai également préparé une liqueur d'iode pur, exactement déci-normale. On a fait ensuite les mélanges suivants, en employant des solutions d'iodure de potassium et de soude à 20 0/0 et du formol à 35 0/0.

	cc.		cc.	cc.	cc.		
I	5,00 liq. Hg	+	5 IK	+	20 NaOH	+	20 formol
II	10,06	+	5	+	20	+	20
III	20,04	+	10	+	20	+	20
IV	40,02	+	20	+	20	+	20

Ces mélanges ont été abandonnés, en flacons bouchés, pendant 20 heures, vers 25°, puis on a décanté les liquides clairs surna-geant les précipités, après avoir eu soin de faire tomber une trace de mercure, maintenu à la surface par capillarité, en agitant superficiellement les liquides à l'aide d'une petite baguette. Les préci-pités furent ensuite lavés, à quatre reprises successives, avec une trentaine de centimètres cubes d'alcool à 92-93 0/0. Après le pre-mier et le second lavage, on insufflait un peu d'air dans le flacon pour éliminer une trace d'aldéhyde formique, mais en ayant soin de ne pas dessécher le précipité (1). Finalement on ajouta, dans les différents flacons, des volumes de liqueur d'iode doubles de ceux de liqueur de mercure employés dans les essais et on aban-donna, en les agitant souvent, les flacons bouchés dans une armoire obscure jusqu'à dissolution presque complète du mercure. Cette dissolution a été d'autant plus rapide que les globules de mercure qui constituaient les précipités étaient plus petits, c'est-à-dire que les mélanges ayant servi à les former étaient plus pauvres en mercure et plus riches en soude. Après avoir décanté les solutions mercurielles iodées, on traita encore les résidus non dissous par un peu de liqueur d'iode et d'iodure de potassium; dans le cas de l'essai IV, on a dû chauffer un peu le mélange, en vase clos, avec un excès de liqueur d'iode, pour obtenir une dissolution complète du précipité dont une partie était à l'état de globules assez gros. Enfin, les liquides provenant des décantations et lavages des

(1) Cette façon d'opérer est préférable à la filtration sur amianté, à la trompe, qui ne m'a pas donné de bons résultats.

précipités de mercure ont encore abandonné, après dépôt prolongé, une trace de ce métal qu'on a également dissous, après lavage, dans un peu de liqueur d'iode. Après avoir réuni, pour chaque essai, toutes les liqueurs iodées, on a ajouté, dans chaque cas, de la liqueur d'hyposulfite déci-normale jusqu'à décoloration presque complète puis, après addition d'empois, jusqu'à décoloration complète. On a ainsi obtenu les résultats suivants :

	I. cc.	II. cc.	III. cc.	IV. cc.
Liq. d'iode.....	10,58	21,09	40,65	87,65
Liq. d'hypo.....	0,60	1,18	1,10	9,51
Titre d'iode.....	9,98	19,91	39,55	78,14
Titre calculé.....	10,00	20,12	40,08	80,04

Ainsi, sauf pour l'essai IV où la différence entre le titre d'iode trouvé et le titre calculé dépasse 2 0/0, les résultats de ces essais sont satisfaisants, surtout en ce qui concerne l'essai I où, à cause de la petitesse des globules de mercure du précipité, la dissolution de ce dernier a été relativement rapide.

Dans les titrages précédents, l'oxygène de l'air contenu dans l'atmosphère des flacons où l'on dissolvait le mercure a dû mettre un peu d'iode de l'iodure en liberté, surtout dans l'essai IV où l'on a chauffé pour obtenir une dissolution complète. Afin d'éliminer cette cause d'erreur, j'ai refait les essais précédents, mais en opérant les dissolutions des précipités de mercure dans une atmosphère d'anhydride carbonique. J'ai ainsi obtenu les résultats que voici :

	I. cc.	II. cc.	III. cc.	IV. cc.
Liq. d'iode.....	10,59	21,06	40,67	81,00
Liq. d'hypo.....	0,60	1,12	0,67	1,35
Titre d'iode.....	9,99	19,94	40,00	79,74
Titre calculé.....	10,00	20,12	40,08	80,04

Dans les essais I, la richesse en mercure des mélanges où s'est fait la précipitation de ce métal était de 2 gr. par litre. Pour voir l'effet de la dilution seule sur la nature du précipité, j'ai composé un nouveau mélange IV auquel j'ai ajouté 300 cc. d'eau; ce mélange renfermait ainsi également 2 gr. de mercure par litre, mais il ne contenait que 12^{gr},25 de soude pour le même volume alors que le mélange I en renfermait 98 gr. Or, avec ce mélange IV dilué, la précipitation du mercure n'était plus complète à la température de 25°, même au bout de plusieurs jours.

Il résulte donc de l'ensemble des essais précédents que pour

obtenir un dosage précis du mercure par la méthode dont il s'agit, il faut se placer autant que possible dans des conditions voisines de celles du mélange I. Cependant, même en se plaçant dans les conditions des trois autres mélanges et en opérant la dissolution du mercure dans une atmosphère de CO_2 , l'erreur constatée n'a jamais atteint 1 0/0.

Pour que la méthode de dosage du mercure dont il vient d'être question puisse être appliquée au dosage de ce métal dans ses minerais, il faut nécessairement que la solution mercurielle dont on se propose de précipiter le mercure ne donne pas avec le formol et la soude de précipité étranger gênant. En traitant différents sels métalliques par un mélange d'iodure de potassium, de carbonate de soude et de soude, j'ai constaté que le liquide filtré, additionné de soude en excès et de formol, ne donne pas de précipité, en liqueur assez étendue, avec les sels d'antimoine, de plomb, de cuivre, d'argent (louche peu sensible), de cadmium, de zinc, de chrome, de fer, d'aluminium, ainsi qu'avec les silicates et arséniaux alcalins. Mais les sels de platine et d'or donnent des précipités métalliques (1).

Quand le minerai à analyser ne contient ni or ni platine, — ce qui se présente rarement surtout pour le dernier métal, — un poids de minerai contenant environ 1 gr. de mercure est traité, après pulvérisation, dans une capsule couverte, par l'eau régale à une très douce chaleur ; quand l'attaque est complète, on évapore à sec vers 50° (2), on reprend par l'eau chaude, on ajoute un excès d'iodure de potassium (environ 50 cc. de solution à 20 0/0), puis du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; enfin on ajoute de la soude pour obtenir un milieu alcalin contenant un peu de soude libre. On filtre, on lave un peu à l'eau chaude, on épuise encore par un peu d'une solution d'iodure et de soude qu'on fait repasser 7 à 8 fois sur le précipité ; finalement on épuise complètement ce dernier à l'eau chaude de façon à avoir en tout une centaine de centimètres cubes de liquide. Le liquide filtré contient alors la totalité du mercure du minerai et on y précipite ce métal, sur une partie aliquote de la solution froide, en se plaçant dans des conditions voisines de celles de l'essai I, dont il a été question plus haut, c'est-à-dire que, pour

(1) J'ai observé la formation d'un beau pourpre d'or colloïdal en ajoutant à une solution de 11 milligr. Au Cl_3 dans 20 cc. 3 gouttes d'iodure de potassium à 20 0/0, 4 gouttes de soude à 20 0/0 et 0° , de formol à 35 0/0.

(2) Ou mieux, à froid, sous cloche, en présence de potasse.

environ 0^{sr},1 de mercure, on ajoute 20 cc. de soude à 20 0/0 et autant de formol à 35 0/0, puis on dose le mercure précipité comme il a été dit.

En appliquant ce traitement à un échantillon de cinabre des mines de Taghit (Algérie) à gangue quartzifère et ferrugineuse avec traces de calcium, j'y ai trouvé 35,80 0/0 de mercure, alors que le dosage de ce métal à l'état de sulfure m'avait donné 36,19 0/0; la différence entre les deux nombres paraît due à la présence d'une petite quantité de plomb.

Si le mélange ou le minerais à analyser contenait de l'or ou du platine, on pourrait le traiter, à chaud, dans une nacelle, par le chlore, recevoir les vapeurs dans un tube de Pélilot contenant de l'eau et, après lavage du tube de dégagement, faire passer de l'air dans la solution mercurielle pour éliminer l'excès de chlore. Dans le liquide aqueux ainsi obtenu, on doserait ensuite le mercure.

**N° 175. — Dosage colorimétrique de l'azote des sols
par le réactif de Nessler; par MM. CHOUCHAK et I. POUGET.**

Le réactif de Nessler permet de déceler et de mesurer de très petites quantités d'ammoniaque; nous avons utilisé cette grande sensibilité pour le dosage de l'azote dans les terres arables.

Les terres arables contiennent, comme on sait, très peu d'azote (0,1 à 0,2 0/0 en moyenne): pour leur appliquer les méthodes de Dumas ou de Will et Varentrap, on est obligé de soumettre à l'analyse de grandes quantités de substance et, par suite, de faire intervenir d'énormes masses d'oxyde de cuivre ou de chaux sodée, et l'analyse devient très délicate. Le procédé Kjeldahl est plus simple, il permet de mener de front plusieurs analyses, il a l'inconvénient de nécessiter, lui aussi, l'emploi de doses massives d'acide sulfurique (surtout avec les terres très calcaires) et de soude.

La chaux sodée dans le procédé de Will, l'acide sulfurique dans celui de Kjeldahl transforment l'azote organique en ammoniaque que l'on dose finalement avec une solution acide titrée: en employant pour le titrage de l'ammoniaque le réactif de Nessler, *on peut diminuer beaucoup le poids de la substance soumise à l'analyse ainsi que celui des réactifs*, l'opération devient alors plus simple et plus facile.

Quelques essais préliminaires nous avaient montré qu'il était possible, grâce à cette substitution, d'obtenir aisément des résul-

tats aussi précis qu'avec les autres méthodes; il nous a paru nécessaire, cependant, de déterminer les limites entre lesquelles le dosage de l'azote par le réactif de Nessler est praticable : c'est-à-dire les limites entre lesquelles l'intensité de la teinte produite par le réactif est proportionnelle à la teneur en ammoniacque ou en azote.

Dans ce but, nous avons préparé une solution A de sulfate d'ammoniaque contenant 1/100 de milligramme d'azote par centimètre cube (1), puis, par dilution convenable et addition de réactif de Nessler, des solutions de concentration croissante dont nous avons comparé les teintes avec un colorimètre Dubosq.

La solution type à laquelle nous avons comparé toutes les autres était préparée ainsi : 5 cc. de la solution A étaient dilués avec environ 80 cc. d'eau distillée exempte d'ammoniaque, on ajoutait 4 cc. de réactif de Nessler et on complétait à 100 cc. ; cette solution contenait donc 0^{me},05 d'azote dans 100 cc.

Toutes les autres solutions étaient préparées de façon analogue :

		Vol. final.	Concentration en N 0/0.
Sol. I...	5 cc. de A dilués + 4 cc. de réactif.	100 ^{cc}	C ₁ = 0 ^{me} ,05
Sol. II..	10 cc. de A dilués + 4 cc. de réactif.	100	C ₂ = 0,10
Sol. III.	15 cc. de A dilués + 4 cc. de réactif.	100	C ₃ = 0,15
Sol. IV.	20 cc. de A dilués + 4 cc. de réactif.	100	C ₄ = 0,20
Sol. V..	20 cc. de A dilués + 2 cc. de réactif.	50	C ₅ = 0,40
Sol. VI.	30 cc. de A dilués + 2 cc. de réactif.	50	C ₆ = 0,60

Voici les résultats obtenus (2) : dans les colonnes l_1, l_2, l_3 , etc., sont inscrits les nombres représentant en dixièmes de millimètre, les épaisseurs des liquides qui donnent l'égalité de teinte, les

colonnes $\frac{l_1}{l_2}, \frac{l_1}{l_3}$, etc., donnent les rapports des nombres correspondants : *s'il y a réellement proportionnalité entre la concentration et l'intensité de la teinte, les rapports $\frac{l_1}{l_2}, \frac{l_1}{l_3}$ doivent être respectivement égaux aux rapports $\frac{C_2}{C_1}, \frac{C_3}{C_1}$, etc.*

(1) On dissout 4^{re},714 de sulfate d'ammoniaque pur et sec dans un litre d'eau distillée, 10 cc. de cette solution sont dilués à 1 litre.

(2) Avec un colorimètre Dubosq dont les godets ont 25 cm. de hauteur que M. Bodson, directeur du Laboratoire des Finances à Alger, a mis gracieusement à notre disposition.

Comparaison des teintes de I et II.			Comparaison des teintes de I et III.			Comparaison des teintes de I et IV.		
I_1 .	I_2 .	$\frac{I_1}{I_2}$.	I_1 .	I_3 .	$\frac{I_1}{I_3}$.	I_1 .	I_4 .	$\frac{I_1}{I_4}$.
807	401	2,01	1200	405	2,96	1282	314	4,08
920	455	2,02	1445	468	3,09	1368	336	4,07
1055	516	2,04	992	326	3,04	1405	345	4,07
1355	664	2,04	814	266	3,06	1200	298	4,03
1109	562	1,97	792	271	2,92	981	246	3,99
908	457	1,99	1016	333	3,05	794	195	4,07
1200	610	1,97	1282	415	3,09			
$\frac{I_1}{I_2}$ valeur moy. = 2,006			$\frac{I_1}{I_3}$ valeur moy. = 3,03			$\frac{I_1}{I_4}$ valeur moy. = 4,05		
$\frac{C_2}{C_1} = 2$			$\frac{C_3}{C_1} = 3$			$\frac{C_4}{C_1} = 4$		

Comme il n'était plus possible de comparer les teintes des solutions plus concentrées à celle de la solution I, nous avons pris comme type la solution IV (1) et les comparaisons ont été faites avec un colorimètre Dubosq de dimensions ordinaires :

Comparaison des teintes de IV et V.			Comparaison des teintes de IV et VI.		
I_4 .	I_5 .	$\frac{I_4}{I_5}$.	I_4 .	I_6 .	$\frac{I_4}{I_6}$.
265	135	1,96	307	110	2,79
204	102	2,00	241	87	2,77
142	70	2,03	198	72	2,75
187	93	2,01	140	50	2,80
211	108	1,95			
253	128	1,97			
181	90	2,01			
$\frac{I_4}{I_5}$ valeur moy. = 1,99			$\frac{I_4}{I_6}$ valeur moy. = 2,77		
$\frac{C_5}{C_4} = 2$			$\frac{C_6}{C_4} = 3$		

Il résulte de ces essais qu'il n'y a proportionnalité entre l'intensité de la teinte et la concentration qu'autant que celle-ci est plus petite que 0^{mg},4 d'azote 0/0; il en résulte aussi que jusqu'à cette

(1) Si l'expérience montre que $\frac{I_4}{I_5} = \frac{C_5}{C_4}$ comme on a déjà $\frac{I_1}{I_4} = \frac{C_4}{C_1}$, il en résulte que $\frac{I_1}{I_5} = \frac{C_5}{C_1}$.

limite l'emploi du calorimètre à prismes plongeurs permet de déterminer la teneur en azote (ou en ammoniacque) avec une approximation voisine du centième.

Pour l'application de la méthode au dosage de l'azote dans les terres, nous prenons comme terme de comparaison la solution à 0^{me},2 d'azote 0/0, voici les modes opératoires que nous avons suivis :

1. *Par la chaux sodée.* — Grâce à la grande sensibilité du réactif de Nessler, il suffit de faire porter l'analyse sur quelques décigrammes de terre (de 2 à 6 seulement); mais, pour obtenir de bons résultats, il faut nécessairement que cette petite quantité de terre soit un échantillon moyen : la terre fine à analyser est étalée en couche uniforme sur une feuille de papier; nous prélevons, avec les précautions ordinaires, un échantillon d'au moins 20 grammes que nous réduisons au mortier en une poudre aussi fine que possible (au mortier de verre ou d'agate si c'est nécessaire). C'est sur cette poudre que porte l'analyse : on en pèse 3 décigrammes auxquels on ajoute 2 à 3 centigrammes d'acide oxalique anhydre.

La chaux sodée dont nous nous servons a été préparée au laboratoire avec de la chaux de marbre et de la soude ne contenant pas de nitrates, elle est chauffée au rouge avant d'être employée.

Les tubes, en verre vert, ont un diamètre intérieur de 8 à 10 millimètres et 25 à 30 centimètres de longueur; l'une des extrémités est étirée en pointe, à l'autre on souffle d'abord une boule dont on fait ensuite disparaître par soufflage la calotte supérieure de façon à ménager un entonnoir qui facilite le remplissage du tube.

Les tubes sont d'ailleurs soigneusement lavés avant d'être travaillés et chauffés au rouge avant leur emploi.

Dans le fond du tube, dont la pointe est fermée, on glisse un léger tampon d'amiante, puis on y verse de la chaux sodée pas trop fine de façon à avoir une colonne de 5 cm. de long environ. La terre à analyser est broyée dans un petit mortier avec 5 à 6 grammes de chaux sodée en poudre fine, le mélange est introduit dans le tube; le mortier est rincé soigneusement à deux ou trois reprises avec de petites quantités de chaux sodée. Finalement, on achève de remplir le tube avec de la chaux sodée en poudre pas trop fine, on met un tampon d'amiante et on bouche avec un bout de caoutchouc portant un petit tube absorbant (1) garni de 2 à 3 cc. d'acide chlorhydrique dilué à 10 0/0.

(1) Les tubes absorbants dont nous nous servons ont la forme du tube de Pélégot; ils sont faits avec un tube à essais étiré à l'une des extrémités, étranglé dans la région médiane et ensuite convenablement courbé.

Le tube entouré de clinquant est ensuite chauffé ; comme il est de petites dimensions, il n'est pas nécessaire d'avoir une grille à gaz pour le chauffage : trois brûleurs Bunzen munis d'ajutages plats suffisent ; nous nous sommes aussi servis avantageusement d'une petite grille de Ditte dont nous obturions les ouvertures, selon les besoins, avec des fragments de clinquant.

La combustion doit être faite *avec soin, comme pour l'analyse par le procédé ordinaire* : on chauffe le tube à la fois dans la partie antérieure et dans la partie postérieure, en ayant soin toutefois que la matière organique ne commence pas à se décomposer avant que la colonne de chaux sodée antérieure ne soit portée au rouge sombre. On chauffe la substance progressivement et on maintient encore le chauffage pendant dix minutes après que la décomposition paraît complète.

La combustion terminée, on relie le tube absorbeur à un petit aspirateur (une pissette dont le tube plongeur est muni d'un caoutchouc assez long pour former siphon) et on fait passer pendant quelques minutes un lent courant d'air qui entraîne l'ammoniaque.

On détache le tube absorbeur, on verse son contenu dans une fiole de 50 cc., on le rince trois ou quatre fois avec de l'eau distillée (sans ammoniaque) et on complète le volume à 50 cc. On prélève 5 cc. de ce liquide qu'on laisse couler dans une fiole de 50 cc., on ajoute environ 40 cc. d'eau distillée, puis 2 cc. de réactif de Nessler, on achève de remplir jusqu'au trait avec de l'eau distillée et on compare la teinte de la solution ainsi obtenue à celle d'une solution type préparée de semblable façon : 5 cc. de la solution A sont additionnés d'environ 40 cc. d'eau, puis de 2 cc. de réactif et le volume est complété à 50 cc.

Lorsque les deux solutions sont préparées en même temps, on peut faire la comparaison des teintes tout de suite, mais si le type est préparé depuis quelque temps, il faut attendre au moins vingt minutes. Pour cette comparaison, on ne doit pas se borner à une seule détermination, on en fait plusieurs dont on prend la moyenne.

Il importe de placer le colorimètre devant une fenêtre bien éclairée et d'orienter le miroir de façon à ce que l'éclairage des deux liquides soit aussi identique que possible ; lorsque ces conditions sont réalisées, les valeurs du rapport des épaisseurs qui produisent l'égalité des teintes ne présentent que des différences d'un ordre voisin du 1/100.

Soit p le poids, en grammes, de substance soumis à l'analyse, t_1 et t_2 les épaisseurs de la solution type et de la solution d'essai

qui correspondent à l'égalité des teintes, $C_t (= : 0^{\text{re}},0002)$ et C_x les concentrations en N 0/0 de ces solutions, on a

$$\frac{C_x}{C_t} = \frac{l_t}{l_x} \quad C_x = C_t \frac{l_t}{l_x} = 0,0002 \frac{l_t}{l_x}$$

on en déduit immédiatement, en tenant compte de la dilution nécessitée pour la comparaison des teintes, la teneur en N 0/0 de la substance :

$$\text{N 0/0} = \frac{0,0002 \frac{C_t}{C_x} \times 5 \times 100}{p}$$

Pour vérifier cette méthode, nous l'avons appliquée à l'analyse de quelques substances azotées; voici les résultats obtenus :

		N 0/0.	
		Trouvé.	Calculé.
Asparagine (1)	{	18.25	18.66
		18.66	
		18.30	
		18.55	
Ferrocyanure de potassium....	{	19.85	19.90
		19.70	
Chlorhydrate de morphine.....		3.70	3.73

II. *Par l'acide sulfurique.* — La préparation de l'échantillon de terre à soumettre à l'analyse est la même que dans le premier procédé. Ici encore, on ne met en œuvre que quelques décigrammes de terre (2 à 6), il suffira donc de *quelques centimètres cubes d'acide sulfurique* pour opérer la transformation de l'azote en ammoniacque; pour faciliter la réaction, il est bon que le mélange de terre et d'acide forme une bouillie un peu fluide, 5 cc. d'acide nous paraissent une limite supérieure qu'il est inutile de dépasser.

L'attaque est faite dans un petit ballon ou dans un matras spécial, le mélange est additionné d'un petit globule de mercure ou mieux de quelques décigrammes de cuivre réduit.

Lorsque la decoloration de l'acide est complète, on le dilue avec les précautions nécessaires, on décante le liquide et les eaux de lavage du sable dans une fiole de 50 cc. qu'on achève de remplir jusqu'au trait de jauge après refroidissement.

(1) Pour l'asparagine et le ferrocyanure, il n'était pas possible de peser avec exactitude les quelques milligrammes de matière nécessaires pour l'essai; on mélangeait un certain poids de substance avec un poids connu de kaolin préalablement calciné: c'est sur ce mélange qu'on prélevait 1 décigramme environ pour l'essai.

Pour le dosage de l'ammoniaque formée, il est nécessaire, comme dans le procédé ordinaire, d'avoir recours à la distillation.

Si on s'est servi de cuivre comme agent réducteur, il suffit d'alcaliniser la solution et de la distiller pour recueillir toute l'ammoniaque. Dans ce cas, on prélève 5 cc. de la solution sulfurique auxquels on ajoute 15 à 20 centimètres cubes d'eau et quelques centimètres cubes d'une solution de soude (on a déterminé par un essai préalable la quantité de soude nécessaire). L'appareil distillatoire est constitué par un ballon de 100 cc. relié, par un tube large portant une boule à reflux, à un réfrigérant qui condense les produits de la distillation; ceux-ci sont conduits par un tube effilé dans une fiole jaugée de 50 cc. contenant quelques centimètres cubes d'eau, on distille à peu près les trois quarts du liquide. Lorsque l'opération est terminée, on ajoute au liquide distillé 2 cc. de réactif de Nessler, on achève de remplir la fiole jusqu'au trait de jauge, puis on fait la comparaison de la teinte avec celle de la solution type.

Lorsqu'on a ajouté du mercure, il faut le précipiter au préalable : 5 cc. de la solution acide additionnés de 15 à 20 cc. d'eau et d'une pincée de cuivre réduit sont maintenus pendant quelques minutes à l'ébullition (1). Le liquide est après refroidissement additionné de soude et distillé.

Appliqué à l'asparagine, ce procédé nous a donné les résultats suivants :

	N 0/0.	
	Trouvé.	Calculé.
Attaque en présence de Cu.	18.40	18.66
Attaque en présence de Hg.	18.30	"

Les résultats sont suffisants pour les analyses courantes.

En résumé, le dosage colorimétrique de l'ammoniaque par le réactif de Nessler facilite beaucoup l'analyse : Avec la chaux sodée, les dimensions du tube sont très réduites, les quantités de chaux sodée le sont aussi, la conduite de la combustion est plus facile; avec l'acide sulfurique, la distillation ne porte que sur un petit

(1) La précipitation du mercure par le sulfure et l'hypophosphite de sodium ne nous ont pas donné de bons résultats : la vapeur d'eau entraîne sans doute une trace de ces réactifs qui réagit sur le Nessler et fausse le résultat.

L'eau distillée employée dans toutes ces opérations est exempte d'ammoniaque.

volume de liquide alcalin très dilué, elle est rapide et se fait régulièrement sans secousses.

Quelques remarques sont importantes : quel que soit le procédé que l'on emploie, il faut éviter les vapeurs ammoniacales, éviter aussi les poussières car l'analyse ne porte que sur d'infimes quantités de matière organique.

L'eau distillée exempte d'ammoniaque est préparée au laboratoire en distillant de l'eau distillée additionnée d'acide sulfurique dans un appareil distillatoire en verre, on laisse perdre les premières portions, ne commençant à la recueillir que lorsque 25 cc. ne donnent pas de coloration au Nessler.

La chaux sodée est préparée avec de la chaux de marbre et de la soude exempte de nitrates : une expérience faite à blanc avec de l'acide oxalique ne doit pas donner de coloration ; s'il en était autrement, il faudrait déterminer la correction à faire subir au résultat.

L'acide sulfurique est redistillé au laboratoire, la distillation se fait facilement et sans danger au bain de sable : la panse de la cornue repose sur un peu de sable placé au fond d'une capsule de fer hémisphérique qu'on achève de remplir avec du sable, de façon à ce que le niveau du sable soit sensiblement le même que celui de l'acide.

La solution sodique est portée à l'ébullition, on y ajoute peu à peu des cristaux de permanganate jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte violacée persistante ; elle peut être utilisée telle quelle ou après décoloration par addition de quelques fragments de zinc.

L'appareil distillatoire pour la mise en œuvre du procédé Kjeldahl est monté avec des bouchons de caoutchouc préalablement bouillis avec une solution alcaline pour les désulfurer ; on *doit toujours le laver avant de s'en servir* : pour cela, on le charge d'eau distillée et on distille jusqu'à ce que l'eau condensée ne donne pas de réaction au réactif.

Avec ces précautions, les méthodes que nous venons de décrire donnent des résultats aussi bons que les méthodes ordinaires, elles sont d'une application plus facile et peuvent être utilisées non seulement dans l'analyse des terres, mais aussi pour les analyses des substances organiques à la condition de diluer convenablement la substance elle-même (par une matière inerte telle que le kaolin), ou le produit de la réaction.

(Laboratoire de chimie agricole de l'École Supérieure
des sciences d'Alger.)

N° 176. — Sur la décomposition des tartrates calcique et barytique par les chlorures alcalins ;
par **M. H. CANTONI** et **M^{me} JOLKOWSKY**.

Cette note fait suite à celle publiée par l'un de nous en collaboration avec M^{lle} Zachoder (1). Lorsqu'ils ont déterminé la solubilité de quelques tartrates métalliques dans l'eau à différentes températures, afin de pouvoir établir sur les résultats qu'ils ont obtenus une méthode simple et passablement exacte pour doser l'acide tartrique, ils se sont heurtés à de sérieuses difficultés. En effet, la décomposition du tartrate insoluble par le liquide au sein duquel il a pris naissance n'était pas connue. C'est ainsi que le tartrate de calcium, par exemple, formé en précipitant une solution de CaCl_2 par une solution de $\text{C}^4\text{O}^6\text{H}^4\text{K}^2$, est fortement décomposé par le chlorure de potassium qui se forme par double décomposition.

Pour étudier les propriétés de ce précipité, il ne suffit pas de déterminer sa solubilité dans l'eau ou dans l'excès de réactif seulement, mais encore dans les solutions des sels qui se forment lors de la précipitation. Ce sont les résultats de ces recherches que nous réunissons dans ces quelques pages.

Nous avons étudié l'action des solutions aqueuses des chlorures de potassium, d'ammonium et de sodium sur les tartrates calcique et barytique en fonction de la température, du temps et de la concentration.

Nous avons dû apporter tous nos soins et répéter plusieurs fois certains essais, parce que des différences qui, dans d'autres cas, passent pour insensibles, étaient dans celui qui nous intéresse plus que significatives par le fait que l'erreur que nous pouvons faire en dosant le sel à l'état d'oxyde ou de sulfate, est plusieurs fois multipliée lors de la transformation des résultats en valeurs se rapportant aux tartrates.

Nous nous sommes servis, pour déterminer ces décompositions, d'un appareil spécial (1) qui a déjà été décrit par l'un de nous. Cet appareil permet d'opérer à des températures constantes en tenant les sels et les solutions en contact au moyen d'une agitation ininterrompue.

Les résultats s'entendent toujours pour 100 cc. de solution. Le

(1) *Bull. Soc. chim.* [3], t. 33, p. 747; 1905.

(2) *Ann. de chimie analytique*, juillet 1905.

sel de calcium a été dosé à l'état de CaO et quelquefois à l'état de CaSO_4 . Le sel de baryum, toujours à l'état de BaSO_4 . Les essais ont été faits en double.

Certains résultats ont été représentés graphiquement, afin que l'on puisse se rendre compte facilement de l'allure du phénomène. Ces courbes sont obtenues en portant en abscisses les températures, les temps en heures ou les concentrations en 0/0 des solutions des chlorures alcalins, et en ordonnées les quantités du tartrate dissoutes dans 100 cc. de solution des différents chlorures alcalins.

(A) *Action des chlorures alcalins sur le tartrate de calcium en présence d'eau.*

I. — *Fonction de la température.*

Temps d'action 6 heures
Concentration des solutions 7 0/0

Température.	Quantités de tartrate de calcium décomposées par 100 cc. de solution.		
	Chlorure de potassium.	Chlorure d'ammonium.	Chlorure de sodium.
	gr.	gr.	gr.
16°	0,1506	0,1670	0,1639
30	0,2031	0,2417	0,2275
55	0,2154	0,3712	0,3579
70	0,2546	0,5080	0,4148
85	0,4264	0,6699	0,6305

II. — *Fonction du temps.*

Température 16°
Concentration des solutions 7 0/0

Temps en heures.	Quantités de tartrate de calcium décomposées par 100 cc. de solution.		
	Chlorure de potassium.	Chlorure d'ammonium.	Chlorure de sodium.
	gr.	gr.	gr.
1	0,0935	0,1153	0,0994
2	0,1434	0,1555	0,1511
3	0,1453	0,1588	0,1544
4	0,1504	0,1640	0,1600
6	0,1506	0,1674	0,1639
9	0,1504	0,1676	0,1637

Fonction du temps. — Tartrate de calcium.

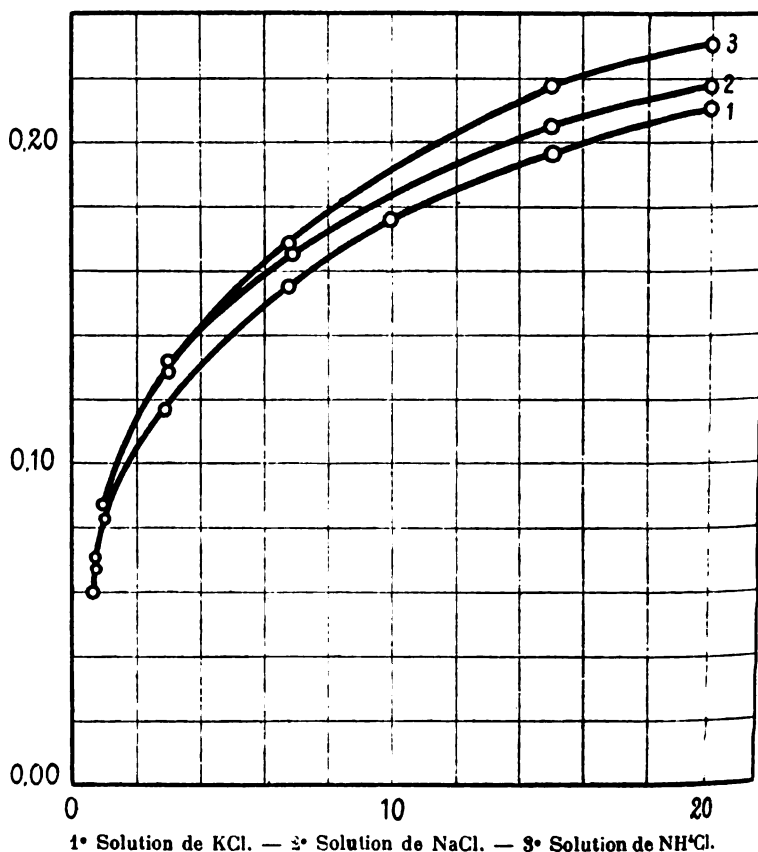


1° Solution de KCl, — 2° Solution de NaCl. — 3° Solution de NH₄Cl.

III. — *Fonction de la concentration.*

Temps d'action..... 6 heures
 Température..... 16°

Concentration en 0/0.	Quantités de tartrate de calcium décomposées par 100 cc. de solution.		
	Chlorure de potassium.	Chlorure d'ammonium.	Chlorure de sodium.
	gr.	gr.	gr.
0,5	0,0643	0,0701	0,0680
1	0,0822	0,0861	0,0840
1,5	0,0864	0,0970	0,0982
3	0,1180	0,1281	0,1305
7	0,1507	0,1674	0,1639
10	0,1753	0,1897	0,1860
15	0,1948	0,2196	0,2030
20	0,2110	0,2305	0,2163

Fonction de la concentration. — Tartrate de calcium.

(B) *Action des chlorures alcalins sur le tartrate de baryum en présence d'eau.*1. — *Fonction de la température.*

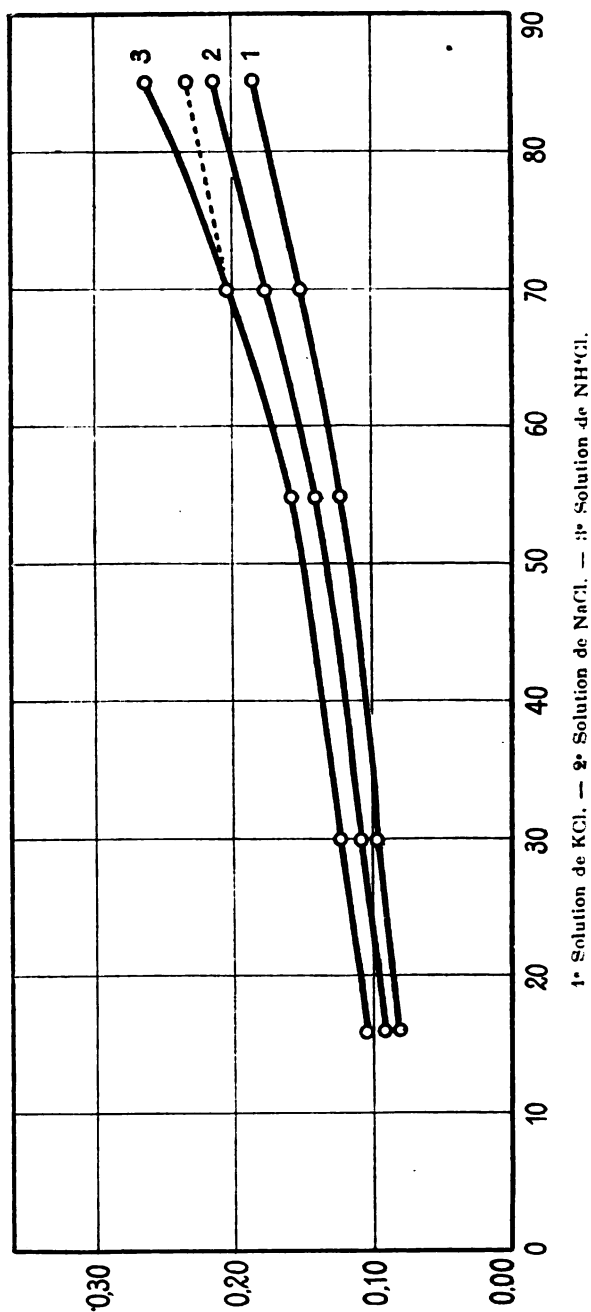
Temps d'action..... 6 heures

Concentration des solutions..... 7 0/0

Température.	Quantités de tartrate de baryum décomposées par 100 cc. de solution.		
	Chlorure de potassium.	Chlorure d'ammonium.	Chlorure de sodium.
	gr.	gr.	gr.
16°	0,0823	0,1050	0,0887
30	0,1017	0,1370	0,1151
55	0,1230	0,1590	0,1348
70	0,1500	0,2030	0,1781
85	0,1828	0,2360	0,2168

Courbe III

Fonction de la température. — Tartrate de baryum.



II. — *Fonction du temps.*

Température..... 16°
 Concentration des solutions..... 0.5 0/0

Temps en heures.	Quantités de tartrate de baryum décomposées par 100 cc. de solution.		
	Chlorure de potassium.	Chlorure d'ammonium.	Chlorure de sodium.
	gr.	gr.	gr.
3	0,0336	0,0423	0,0384
6	0,0398	0,0441	0,0409
7	0,0416	0,0454	0,0421
10	0,0418	0,0468	0,0429
12	0,0417	0,0485	0,0445
21	0,0416	0,0484	0,0446

III. — *Fonction de la concentration.*

Temps d'action..... 6 heures
 Température..... 16°

Concentration en 0/0.	Quantités de tartrate de baryum décomposées par 100 cc. de solution.		
	Chlorure de potassium.	Chlorure d'ammonium.	Chlorure de sodium.
	gr.	gr.	gr.
0,5	0,0398	0,0441	0,0410
1	0,0466	0,0589	0,0514
1,5	0,0570	0,0710	0,0620
3	0,0723	0,0892	0,0826
7	0,0813	0,1046	0,0888
10	0,1199	0,1342	0,1260
15	0,1435	0,1585	0,1440
20	0,1466	0,1663	0,1573

Si nous comparons les résultats que nous avons obtenus les uns avec les autres, nous constatons que c'est le tartrate de calcium qui est le plus décomposé par les solutions aqueuses des chlorures alcalins. Des trois chlorures alcalins, celui qui a le plus d'action sur les tartrates que nous avons étudiés, c'est le chlorure d'ammonium et celui qui décompose le moins, c'est le chlorure de

potassium. Les différences ne sont pas très fortes, mais parfois elles atteignent jusqu'à 2 à 3 centigrammes.

En examinant les résultats obtenus en fonction de la température, nous constatons que, dans les deux cas, la décomposition croît avec l'augmentation de la température.

Le tartrate calcique est fortement décomposé; à 16°, le chlorure de potassium en décompose 0^{gr},1506 et 0^{gr},4265 à 85°; le NH⁴Cl décompose jusqu'à 0^{gr},6698 de tartrate calcique à cette même température. Pour ce qui concerne le sel de baryum, les valeurs sont de beaucoup plus petites. Les trois lignes représentant le phénomène sont à peu près parallèles les unes aux autres; elles s'écartent légèrement à partir de 55° à 60°. Elles s'approchent d'une droite; elles sont faiblement concaves sur l'axe des x .

Nous avons représenté graphiquement le phénomène en fonction du temps en portant, sur l'axe des y , les quantités de tartrate de calcium décomposées et sur l'axe des x les temps d'action en heures. Au commencement, l'attaque est énergique, la courbe croît très fortement; elle s'approche de la verticale; à partir de 1 h. 1/2 environ, elle s'en écarte et tend à devenir parallèle à l'axe des X . Après 4 heures d'action, nous approchons déjà de l'état d'équilibre. A partir de 2 heures, les deux courbes représentant l'action des chlorures de sodium et d'ammonium sont parallèles; celle du KCl devient parallèle à l'axe des temps avant les deux autres; en effet, l'équilibre est atteint après un temps beaucoup plus court.

La décomposition en fonction de la concentration a lieu dans le même ordre que dans le cas précédent; cependant, avec des solutions concentrées, c'est le sel de baryum qui est le plus décomposé. L'attaque du tartrate barytique croît plus rapidement avec l'augmentation de la concentration des solutions que celle se rapportant au tartrate calcique. Les courbes en fonction de la concentration sont à peu de chose près parallèles entre elles; elles sont légèrement concaves sur l'axe des X .

En comparant nos résultats avec ceux obtenus en étudiant la solubilité de ces mêmes tartrates dans l'eau, nous constatons d'énormes différences. A 25°, par exemple, 0^{gr},0477 de C⁴O⁶H⁴Ca se sont solubilisés dans 100 cc. d'eau; nous avons tout lieu de croire qu'en précipitant du CaCl² par du C⁴O⁶H⁴K² (sol. à 10 0/0), 0^{gr},15 à 0^{gr},17 du C⁴O⁶H⁴Ca, qui s'est formé, passeront en solution; ce qui fait une solubilité d'environ quatre fois plus forte. A notre avis, c'est seulement en connaissant d'une façon complète

l'action de plusieurs sels alcalins sur les tartrates, malates et succinates métalliques, que l'on pourra élucider la question concernant la séparation des acides tartrique, succinique et malique.

(Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève;
directeur, prof. L. DUPARC.)

**N° 177. — Contributions à l'étude des propriétés de la
formaldéhyde; par M A. REYCHLER (1).**

1. On sait que le *trioxyméthylène* est plus ou moins soluble dans des solutions aqueuses d'alcalis caustiques, de carbonates alcalins, de phosphate tribasique de sodium, de sulfite neutre de sodium, etc. (2).

13 gr. d'eau, 2 cc. de solution normale de *potasse caustique* et 10 gr. de *trioxyméthylène*, m'ont donné par trois minutes de chauffe vers 80-83°, une liqueur passablement claire, ne se troublant pas trop fort à la température de 20°. Dans la solution, convenablement étendue, neutralisée et filtrée, le procédé de titrage de M. Seywetz (3) m'a fait retrouver les 99 centièmes de la formaldéhyde mise en expérience.

En réduisant la dose de l'alcali à 0^{cc},5, j'ai obtenu vers 80° une solution trouble, qui a donné par le refroidissement un abondant dépôt de matière solide.

2. Remplaçant la potasse par 2 cc. d'*acide chlorhydrique* normal, et chauffant pendant six minutes à 90°, j'ai réalisé la dissolution presque complète du trioxyméthylène. Après dilution, neutralisation, filtration, la liqueur renfermait les 96,5 centièmes de l'aldéhyde employée.

L'action de 2 cc. d'*acide sulfurique* normal, a fourni un résultat moins favorable.

3. Des solutions aqueuses étendues de potasse ou d'acide chlorhydrique (0,013 mol. gr. d'alcali ou d'acide pour 100 gr. d'eau) peuvent donc servir à préparer, à l'aide de trioxyméthylène, des liqueurs titrant environ 40 0/0 d'aldéhyde formique.

4. Lorsqu'une liqueur plus ou moins trouble, préparée par 15 gr. d'eau, une quantité insuffisante de potasse normale (ou une trace de sodium métallique) et 10 gr. de trioxyméthylène, est addition-

(1) *Brevet Belge*, mai 1907.

(2) A. et L. LUMIÈRE et SEYWETZ, *Bull. Soc. chim.*, [3], t. 27. p. 1212.

(3) *Bull. Soc. chim.*, [3], t. 31, p. 691.

née d'une dizaine de grammes d'alcool méthylique, il se manifeste un double effet :

1° Une clarification très nette ;

2° Une forte élévation de la température : les deux constituants étant pris à 18° C., la température du mélange monte jusque vers 36°. Et une bonne partie de cet effet thermique doit correspondre à une *action chimique* de l'alcool, étant donné que, lorsqu'on réunit 15 gr. d'eau pure et 10 gr. d'alcool méthylique, pris à 18°, on ne voit la température s'élever que jusqu'à 28° (1).

5. L'aptitude désagrégeante de l'alcool méthylique ressort également de la constatation que 10 gr. d'alcool, 0°, 5 de potasse normale et 10 gr. de trioxyméthylène donnent dès la température de 55 à 60° une solution définitivement limpide ; dans laquelle on retrouve analytiquement la totalité de l'aldéhyde employée.

Mais, si on remplace la petite quantité de potasse par 3 à 4 cc. d'acide chlorhydrique normal, on n'obtient plus, par plusieurs minutes de chauffe à 60°, qu'une solution trouble. (Et l'acide sulfurique agit plus mal encore).

6. Ayant ainsi mis en lumière l'excellence des milieux alcooliques alcalins, au point de vue de la dissolution du trioxyméthylène, j'ai modifié le mode opératoire de manière à préparer des liqueurs exemptes d'eau.

Dans une certaine quantité d'alcool méthylique (éthylrique, amylique, etc.), j'introduis un petit morceau de sodium (2), et, après la formation de l'alcoolate, j'ajoute la dose voulue de trioxyméthylène. A la température de 55°, quelques minutes suffisent pour l'obtention d'une solution limpide, dans laquelle l'analyse (faite immédiatement ou après des jours d'intervalle) décèle exactement la quantité prévue de formaldéhyde. J'ai préparé, d'après ce procédé, des solutions valant jusqu'à 57 0/0 d'aldéhyde, et ne doute point qu'on ne puisse encore dépasser cette concentration.

Les liqueurs méthyl — ou éthylalcooliques — sont miscibles à l'eau, à l'acide acétique, au chloroforme, au benzène, au phénol, et à peine troublées par l'addition de beaucoup d'éther (la ligroïne ne les dissout pas). — Les liqueurs amyralcooliques sont incorporebles aux huiles et aux graisses.

7. Pour mieux me faire une idée de la constitution de mes solu-

(1) Bien que dans cette deuxième expérience il y ait une moindre quantité de matière à chauffer.

(2) Soit 0^{gr},25 de métal pour 100 gr. d'alcool.

tions de formaldéhyde, j'ai étudié la manière dont elles se comportent à la distillation.

Dans un appareil ordinaire, dont le récipient était constitué par un tube de Peligot (1) garni d'un peu d'eau, j'ai chauffé au bain de paraffine 11^{sr},58 d'une solution méthylalcoolique valant 46 0/0 d'aldéhyde; et voici les constatations faites.

	Température	
	du bain.	de la vapeur.
Quelques trainées liquides sur les parois du ballon.	98°	48°
Du tube latéral du ballon tombe une première goutte	109	67
Évaporation superficielle plutôt qu'ébullition.....	125	85
Ébullition, distillation lente (phase principale)	131	89
Commencement de la formation d'une croûte solide sur le résidu, dans le ballon.....	141	92
Distillation quasi arrêtée.....	155	100

J'obtins ainsi : 1° *dans le récipient*, un distillat liquide valant 2^{sr},59 de formaldéhyde ; 2° *dans le tube du réfrigérant*, un condensat mi solide représentant 1^{sr},62 d'aldéhyde ; et 3° *dans le ballon distillatoire*, un résidu solide, soluble dans l'eau tiède et possédant une valeur en aldéhyde de 0^{sr},97. Tenant compte du titre de la solution soumise au traitement, on calcule que les quantités retrouvées correspondent respectivement à 48,7 0/0, 30,5 0/0 et 18,2 0/0 de l'aldéhyde initialement présente, et que la perte s'élève à 2,6 0/0 (2).

8. L'ensemble des constatations relatées aux paragraphes précédents permet de tirer quelques conclusions.

Nous rappelant l'effet thermique annoncé au § 4, et tenant compte, en outre, de la limpidité et de la mobilité de nos solutions alcooliques, ainsi que de leur miscibilité à d'autres liquides et de

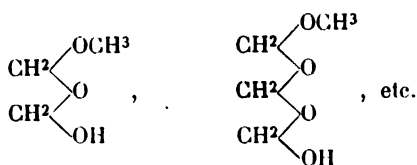
(1) Un tube en U, à trois boules.

(2) Perte due à la formation d'un peu de formal (?) et à la présence d'un peu de matière insoluble dans le résidu de distillation.

Remarque. — En distillant, au bain d'air, une solution aqueuse de formaldéhyde (35,8 0/0), j'ai vu que l'échauffement déterminait, dès la température de 55 à 60° l'apparition de trainées liquides sur les parois du ballon, mais que l'ébullition, commencée vers 90°, ne s'activait que vers 95°. En arrêtant l'opération lorsque la température (des vapeurs) atteignait 120°, je ne faisais passer dans le distillat qu'environ la moitié de l'aldéhyde présente, et trouvais dans le ballon refroidi un résidu mi solide, aisément soluble dans l'eau. Continuant à chauffer jusqu'à ce que le thermomètre plongé dans la vapeur émise marquât 155°, je parvenais à volatiliser les trois quarts de l'aldéhyde, mais le résidu solide ne manifestait qu'une solubilité très imparfaite.

leur température d'ébullition relativement élevée (1), nous comprenons tout d'abord que les dites solutions ne sauraient renfermer ni beaucoup de formaldéhyde libre (volatil à -21°), ni beaucoup de trioxyméthylène non désagrégé, mais doivent être formées en grande partie d'un alcoolate $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{OH}$.

La proportion dans laquelle les deux constituants contribuent à la formation d'une solution valant environ 50 0/0 d'aldéhyde s'accommoderait même de la présence quasi exclusive de la substance formulée. Mais la possibilité de mélanges plus riches, et les renseignements fournis par le § 7 (la température de distillation, la rémanence d'un résidu solide), tendent à nous faire admettre l'existence de combinaisons complexes



et la réalisation d'équilibres auxquels prendraient part, non seulement des $\text{CH}^3\text{O}-\text{CH}^2-\text{OH}$ et des $\text{CH}^3\text{O}-(\text{CH}^2\text{O})_n-\text{CH}^2\text{OH}$, mais aussi de l'alcool et de l'aldéhyde libres et peut-être du trioxyméthylène non transformé.

Quant au mode de production des systèmes étudiés, il semble que l'on doive y distinguer une succession de phases : l'ouverture des complexes poly-oxyméthyléniques avec formation d'alcoolates sodés : $(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{CH}_3\text{ONa} = \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{CH}_2\text{ONa}$; un partage du sodium entre ces nouvelles combinaisons et l'alcool méthylique rémanent ; la rentrée en jeu des CH^3ONa reconstitués ; et ainsi de suite, jusqu'à l'établissement d'un équilibre stationnaire.

9. *Généralisation.*—Les alcools à petit poids moléculaire peuvent être remplacés, en tant que dissolvants du trioxyméthylène, par leurs homologues supérieurs, ou par d'autres liquides munis d'une ou de plusieurs fonctions alcooliques. J'ai constaté la chose en me servant d'alcool amylique, de menthol, de glycérine.

Lorsque l'introduction du sodium métallique présente des difficultés, et c'est le cas pour la glycérine, le rôle de cet élément peut être rempli par une dose équivalente de méthyl- (ou éthyl-) alcoolate de sodium.

(1) La distillation se fait surtout vers $89-92^{\circ}$.

10. Les dissolvants considérés jusqu'ici sont exclusivement des alcools ; mais d'autres substances hydroxylées, et notamment *les phénols*, méritent également d'être prises en considération.

Le phénol ordinaire (C^6H^5OH) exerce sur le trioxyméthylène une action qui varie du tout au tout suivant les conditions de l'expérience.

En l'absence de phénate alcalin, le phénol dissout à 80° d'assez grandes quantités de $(CH^2O)_n$, et le mélange peut être porté à 100° sans qu'il devienne le siège d'une réaction manifeste. Après refroidissement, le produit de l'opération constitue une masse fluide, plus ou moins trouble, peu soluble dans l'eau, presque entièrement soluble dans le benzène.

Si, au contraire, on commence par dissoudre dans du phénol chauffé une petite quantité de *sodium*, et que dans le liquide encore chaud (70 à 80°) on introduit d'un coup une dose un peu forte de trioxyméthylène, la dissolution du solide s'accompagne d'une réaction : la température s'élève spontanément et de plus en plus vite, et vers les 130° commencent des bouillonnements d'une grande violence. Le produit du remue-ménage est une masse solide, de coloration rosée ou jaunâtre et d'apparence résineuse.

Bien plus intéressant est le mode opératoire qui consiste à laisser agir sur le phénol, *légèrement chargé de phénate sodique*, une quantité équimoléculaire de trioxyméthylène, et d'alterner le chauffage et le refroidissement (1) de telle manière que la température du mélange reste pendant cinq à dix minutes intermédiaire entre 75 et 85 degrés. Le solide se dissout alors parfaitement, et la masse refroidie constitue un liquide huileux, faiblement jaunâtre, *miscible à l'eau en toutes proportions*.

Il est fort probable, d'après ces détails, qu'à la température de 75 à 80° , le phénol et le trioxyméthylène forment des combinaisons $C^6H^5OCH^2OH$ et $C^6H^5O(CH^2O)_nCH^2OH$, et qu'à cette première action succèdent, à température élevée, des transpositions ultérieures.

Au point de vue qualitatif, le phénol-oxyméthylène jouit des propriétés suivantes. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide acétique, partiellement soluble dans l'éther et très imparfaitement soluble dans le benzène (2). Les solutions aqueuses ne

(1) 94 gr. de phénol, $0^r,25$ à $0^r,30$ de sodium et $31^r,5$ de trioxyméthylène (96 0/0). Dès 75° , la température monte spontanément, de sorte que, pour éviter une action trop violente, un refroidissement modéré peut devenir nécessaire.

(2) Il est miscible au collodion (ce dernier étant pris en quantité prépondérante).

sont point précipitées par l'acide acétique ; mais les acides minéraux (HCl , H^2SO^4) y produisent, suivant les quantités introduites, des troubles locaux qui se redissolvent à l'agitation, ou des précipités permanents plus ou moins épais et visqueux. Dans les solutions alcooliques chauffées, l'acide chlorhydrique détermine des réactions violentes et la formation de masses résineuses quasi incolores.

Remarque. — Un phénoloxyméthylène, qui le 10 mai se dissolvait dans l'eau en toutes proportions, ne manifestait plus cette propriété le 30 octobre : preuve de modifications survenues par transpositions lentes.

11. *Les homologues du phénol* nous offrent à considérer des similitudes avec leur chef de file, et aussi des différences.

50 gr. de *p-crésol*, 0^{sr},15 de sodium et 14^{sr},5 de trioxyméthylène, maintenus pendant huit minutes à la température de 80-85°, ont donné une masse homogène, peu colorée. Mais cette masse n'a manifesté dès l'abord qu'une bien faible solubilité dans l'eau. Grâce à une plus grande rapidité des transpositions secondaires (remarque au § 10), la ségrégation de substances cristallines a commencé après quelques heures ; et, au dixième jour, l'application du procédé Auwers (1) m'a permis d'isoler 22 gr. de méthyl (1) -oxy (4)-diméthylol (3 et 5)-benzène, fusible vers 130°, et 13 gr. de *p-homosaligénine*, fusible à 105°.

L'*o-crésol* s'est comporté d'une manière analogue, avec cette différence que la formation de produits cristallins s'est trouvée très ralentie. Le *m-crésol* n'a pas donné de cristaux (même après six mois d'observation).

Quant aux naphthols, ils se sont conduits, ainsi qu'il fallait s'y attendre, d'une manière assez particulière (2). A une solution de 4 gr. de trioxyméthylène dans 4 gr. d'alcool méthylique, faiblement chargé de méthylate alcalin, furent ajoutés 9 gr. de β -*naphtol*. Ce dernier s'incorpora facilement dans la masse et, dès que la température se trouva portée à 85-87°, il y eut réaction brusque et formation d'un solide cristallin. Après addition d'eau, le produit insoluble fut lavé, séché, purifié par cristallisation dans le benzène. On obtint ainsi du β -dinaphtholméthane $\text{CH}^2(\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH})^2$, en

(1) *Etude de la réaction Lederer-Manasso*, par Auwers, *D. ch. G.*, t. 40, p. 2531.

(2) HOSAEUS, *D. ch. G.*, t. 25, p. 3213. — ABEL, *D. ch. G.*, t. 25, p. 3477. — WOLFF, *D. ch. G.*, t. 26, p. 83.

aiguilles incolores, soyeuses, fusibles avec altération vers 190°. Rendement quantitatif.

Lors d'un traitement analogue, l' α -naphthol ne donna qu'une masse résinoïde fortement colorée, partiellement soluble dans la potasse aqueuse (avec coloration bleue).

N° 178. — L'action de l'éther diméthylque monochloré sur les phénates alcalins ; par A. REYCHLER.

A. — Parmi les usages auxquels peuvent servir les solutions méthylalcooliques de trioxyméthylène, je signalerai spécialement la préparation de l'éther diméthylque monochloré (1).

Lorsque dans un mélange obtenu par l'emploi de 32 gr. d'alcool méthylque, très peu de sodium et 31^{gr.}25 de trioxyméthylène (96 0/0), on conduit un courant d'acide chlorhydrique, l'absorption du gaz commence par être totale, et l'effet exothermique demande à être combattu par une bonne réfrigération. Le trouble produit se résout bientôt en une superposition de deux couches ; et, à mesure qu'on approche du terme de l'opération, le volume total et surtout le volume de la couche surnageante augmentent considérablement. Finalement, le gaz chlorhydrique passe inabsorbé et les deux couches, l'aqueuse et l'organique (2), atteignent respectivement des poids voisins de 38 et de 72 grammes.

La matière organique, soumise à rectification, donne environ 53 gr. de produit de cœur, distillant entre 59° et 62°, et représentant la substance $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$. Le rendement de 66 0/0 ainsi réalisé ne représente qu'un minimum, attendu que les produits de tête et de queue ne sont pas définitivement perdus.

Lorsqu'au lieu de procéder de la manière décrite on dilue la solution alcoolique de trioxyméthylène par l'addition de 50 à 80 gr. de benzène, l'action de l'acide chlorhydrique paraît devenir plus régulière, en ce sens que le volume de la couche aqueuse produite devient moins excessif et se rapproche fort du volume théoriquement prévu. Bien que ce mode opératoire présente l'inconvénient de fournir une solution benzénique légèrement chargée d'acide chlorhydrique libre, je l'ai quelquefois suivi pour préparer du $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ destiné à réagir avec d'autres substances.

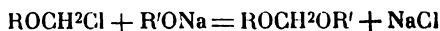
(1) Substance étudiée par FRIEDEL (*C. R.*, t. 84, p. 247), L. HENRY (*Bull. acad. belg.*, 4^e série, t. 25, p. 439, et *D. ch. G.*, t. 26, Ref. p. 933), LITTERSCHEID et THIMME (*Chem. Centralblatt*, 1904, II, p. 945 et 948).

(2) Cette dernière séchée sur Na_2SO_4 .

Remarques. — 1° L'éther méthylique monochloré exerce une action très pernicieuse sur les voies respiratoires.

2° Il est évident qu'en faisant varier la nature de l'alcool, employé comme dissolvant du trioxyméthylène, on peut obtenir toute une série de produits ROCH^2Cl .

B. — On a depuis assez longtemps étudié les réactions :



R et R' étant des radicaux alcooliques, identiques ou différents (1). Tout récemment, MM. J. Breslauer et A. Pictet ont même préparé un formal mixte dans lequel R' représente du phényle (2). Mais, quatre mois avant la publication de ce dernier travail, j'avais, de mon côté, réuni les renseignements suivants :

1° *Formal mixte de méthyle et de phényle.* — Dans une solution alcoolique de phénate de sodium, on introduit petit à petit, et en agitant le mélange dans un bain d'eau froide, une quantité de $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{Cl}$ quelque peu inférieure au poids théoriquement calculé (question de respecter jusqu'au bout l'alcalinité de la masse réagissante). Les transpositions se font rapidement et produisent un abondant dépôt de chlorure de sodium. L'addition d'eau dissout le sel et sépare le formal mixte sous la forme d'une couche insoluble, dont la distillation fournit une bonne quantité de substance bouillant au-dessus de 185° (le rendement atteint 70 0/0).

Le produit rectifié bout d'une manière très constante à $189-190^\circ$ et manifeste une odeur assez semblable à celle du phénétol. L'analyse élémentaire confirme la formule $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2$. Trouvé : 69.75 0/0 de carbone et 7.57 0/0 d'hydrogène — calculé : 69.56 et 7.25. La densité à 15° , par rapport à l'eau de même température, est 1.048.

Le formal en question peut être chauffé à $130-150^\circ$ avec une solution alcoolique de soude caustique, et même à $200-230^\circ$ avec de la chaux sodée sèche, sans qu'il éprouve la moindre altération.

2° *Le formal mixte de méthyle et d' α -naphtyle* fut préparé à l'aide d'une solution alcoolique de naphtolate de sodium et d'une solution benzénique de $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{Cl}$, avec un rendement très satisfaisant.

(1) L. HENRY (*D. ch. G.*, t. 26, Ref. p. 933) et C. FAVRE (*D. ch. G.*, t. 27, Ref. p. 669).

(2) *D. ch. G.*, t. 40, p. 3786.

La substance constitue un liquide huileux, de densité 1.071 (à 15°). Elle bout à 296° (corr.) et n'est que très lentement entraînable par un courant de vapeur d'eau. L'analyse confirme la formule $C^{12}H^{12}O^2$. Trouvé : 76.35 0/0 de carbone et 6.57 0/0 d'hydrogène — calculé : 76.60 et 6.38.

3° *Le formal mixte de méthyle et de β-naphtyle* fut préparé à l'aide d'une solution alcoolique de β-naphtolate de sodium et de CH^3OCH^2Cl rectifié. Le rendement fut de 75 0/0 du maximum théorique. La substance constitue, comme son isomère, un liquide huileux à peine teinté de jaune. Elle bout à 301° (corr.) et manifeste à 15°, par rapport à l'eau de même température, la densité 1.068.

Les trois substances, qui viennent d'être signalées, sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, etc. Elles résistent à l'action des alcalis caustiques, mais se transforment sous l'influence des acides minéraux (il s'agit, par exemple, d'acide sulfurique, d'une solution acétique d'acide sulfurique, ou d'une solution acétique chaude d'acide chlorhydrique fumant) en produits solides différemment teintés : incolores, violacés, brunâtres ou même noirs. Et ces transformations sont faciles à comprendre, étant donné que les acides ont la propriété de décomposer les formals en leurs parties constitutives, et que l'action de l'aldéhyde formique sur les phénols en présence d'acides forts donne précisément les masses insolubles dont nous venons de constater la production (1).

4° *Le formal mixte de méthyle et de gaulthéryle*



— A 500 gr. d'alcool absolu furent incorporés 11^{gr},6 de sodium et 76 gr. de salicylate de méthyle, et au mélange, refroidi à la glace, furent ajoutés 41 gr. de CH^3OCH^2Cl rectifié.

Après une bonne agitation de la masse et quelque temps de repos, le chlorure de sodium fut écarté par filtration et la très grande partie de l'alcool fut éliminée par distillation. L'addition d'éther et d'eau fournit alors une couche étherée, qui fut soigneusement lavée à la potasse caustique et séchée sur Na^2SO^4 . L'évaporation de l'éther laissa 45^{gr},5 d'un résidu liquide; et la distil-

(1) Comparer : BAEYER (*D. ch. G.*, t. 5, p. 1093), L. HENRY (*D. ch. G.*, t. 26, Ref. p. 933), C. BLUMER (*Centralbl.*, 1906, II, p. 724).

lation de ce résidu, faite sous la pression de 20 mm., sépara les fractions suivantes :

1^{er}, 36, de 153° à 155°,5 ; 31^{er}, 90, de 155°,5 à 156° ; 8^{er}, 31, de 156° à 158°, et 2^{er}, 31, de 158° à 160°.

La substance bout donc à 156° sous 20 mm. ; sous la pression atmosphérique, elle distille à 284° (corr.). Elle constitue un liquide incolore et quasi inodore, dont la densité (à 17°/4°) est 1.162. En solution acétique ou alcoolique, elle donne par l'acide sulfurique la précipitation résinoïde prévue. — Le sel $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{OC}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{K}$, préparé par saponification, est soluble dans l'eau et décomposable par l'acide chlorhydrique étendu avec cristallisation d'acide salicylique.

Pour le *contrôle analytique*, on a fait la saponification d'un poids connu de substance par un excès convenable de potasse caustique normale (en milieu alcoolique, à l'ébullition), et le titrage alcalimétrique de la quantité de base demeurée libre. On a trouvé ainsi que l'acide de 3^{er}, 126 de substance avait neutralisé 16^{cc}, 01 de potasse (calculé : 15^{cc}, 95).

**N° 179. — L'action de l'éther méthylique monochloré
sur le bromure de phénylmagnésium ;
par A. REYCHLER.**

Par la manière dont il se comporte à l'égard du magnésium et des combinaisons organomagnésiennes, l'éther en question ressemble au chloroforme (1). Ayant préparé une solution composée de parties égales d'éther éthylique sec et de $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{Cl}$, j'ai pu faire les constatations suivantes.

0^{er}, 25 de magnésium, 4 cc. d'éther et 4 gr. de notre solution ne réagissent pas ; et même l'addition de quelques cristaux d'iode ne détermine qu'un bouillonnement local et momentané, suivi d'une action tellement lente et pénible que la teinte iodée du mélange persiste pendant plusieurs heures.

On observe d'ailleurs une inertie tout aussi prononcée lorsqu'à 0^{er}, 25 de magnésium et 4 cc. d'éther on ajoute : soit 4 gr. de notre solution et 1^{er}, 4 d'iodure de méthyle, soit 1^{er}, 1 de solution et 1^{er}, 1 de bromure d'éthyle.

L'éther méthylique monochloré n'attaque donc pas le magnésium, et contrarie la dissolution de ce métal par les halogénures de radicaux alcooliques. Et, comme il fallait s'y attendre d'après

(1) REYCHLER, *ce Bulletin*, t. 35, p. 737, 803 et 1079.

ces prémisses, sa ressemblance avec le chloroforme se manifeste aussi par la propriété d'agir énergiquement sur le bromure de phénylmagnésium (1).

Dans une fiole conique, portant un réfrigérant à reflux et un entonnoir à robinet, j'ai introduit une solution d'un quart de mol.-gr. de bromure de phénylmagnésium dans environ 140 gr. d'éther sec (6^{sr},5 de métal, 40 gr. d'éther, une trace d'iode, 40 gr. de C^6H^5Br , et 100 gr. d'éther de dilution); et, tout en agitant cette première liqueur dans un bain d'eau froide, j'ai ajouté goutte à goutte un mélange de 21 gr. de CH^3OCH^2Cl avec 20 gr. d'éther. — La réaction, d'abord violente, s'est calmée progressivement et a donné un dépôt solide, formé d'une poudre blanche et de fragments irrégulièrement globulaires. L'addition d'eau et d'un peu d'acide acétique, suivie des lavages usuels, a permis la séparation d'une couche éthérée, qui, ramenée à concentration convenable, fut mise à digérer pendant vingt-quatre heures avec une solution méthyl-alcoolique d'un peu de méthylate de sodium. — Le produit ainsi purifié fut distillé au courant de vapeur (2), et soumis à une série de rectifications. Il passa presque intégralement entre les températures de 168 et 171°, ainsi que le montre la répartition suivante :

Fraction n° 1, distillant de 160 à 168°.....	3 ^{sr}
Fraction n° 2, distillant de 168 à 169°.....	16
Fraction n° 3, distillant de 169 à 171°.....	2,4
Résidu liquide.....	Une couple de grammes

La fraction principale (n°2) est un liquide incolore, d'une odeur qui rappelle le phénétol. Elle représente l'éther méthylbenzylique, déjà décrit par Sintenis et par Cahours : trouvé 78,10 0/0 de carbone et 8,19 0/0 d'hydrogène, calculé 78,69 et 8,20 (3).

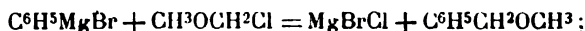
(1) Il est tout naturel que des substances $RHlg$ aptes à réagir avec des organomagnésiens préformés ($R'MgHlg' + RHlg = RR' + MgHlgHlg'$) soient incapables d'attaquer vigoureusement le magnésium métallique. Car cette dernière action commence toujours avec lenteur, et ses excitateurs-aviveurs par excellence sont précisément les composés organomagnésiens. Or, si les molécules $RHlg$ éliminent les $RMgHlg$ à mesure que ces dernières prennent naissance, il est évident que l'attaque du métal ne peut que maintenir sa vitesse initiale, vitesse qui dans certains cas est tellement faible que l'action chimique paraît nulle.

(2) Cette distillation laissa un résidu d'odeur agréable, renfermant probablement du diphenyle et du diphenylméthane.

(3) Les combustions (sur oxyde de cuivre ou sur chromate de plomb) donnent toujours trop peu d'anhydride carbonique. Cette particularité tient sans doute à ce que la substance tend à se transformer, à haute température, en dérivés anthracéniques ou autres, très difficiles à brûler complètement.

A titre de contrôle, 20 gr. de substance (fractions extrêmes et produit de cœur) furent oxydés par sept heures d'ébullition avec un mélange de 15 gr. d'acide nitrique ordinaire et 150 gr. d'eau. J'obtins de la benzaldéhyde (19 gr. de C^6H^5COH , $NaHSO_3$) et récupérai 8^{gr},5 de matière non oxydée (bouillant de 168 à 171°).

Il me paraît donc bien établi : 1° que les produits mis en présence réagissent d'après l'équation



et 2° que cette réaction pourra éventuellement rendre service pour transformer un halogénure $RHlg$ en une aldéhyde $RCOH$.

APPENDICE : *Action de CH^3OCH^2Cl sur le chlorure de bornyl-magnésium.* — Sur une solution étherée de $C^{10}H^{17}MgCl$, préparée d'après le procédé de Hesse (1) par 7 gr. de magnésium, 2 gr. de bromure d'éthyle, 43^{gr},5 de chlorhydrate de pinène et environ 60 gr. d'éther sec (y compris 30 gr. introduits après réaction), j'ai fait agir à l'ébullition 20^{gr},5 de CH^3OCH^2Cl dissous dans 20 gr. d'éther.

Après traitement à l'eau, lavages, etc., les produits bruts de trois opérations furent réunis, et soumis pendant quelques heures à l'action d'un peu de méthylate de sodium. Distillant ensuite dans un courant de vapeur, j'obtins un *résidu* peu volatil (25 gr., consistant principalement en hydrodicamphène) et un *distillat*, dont la rectification fournit :

1° 26^{gr},5 d'un mélange de camphène et de camphane, distillant à 155-165°;

2° 21 gr. de fractions intermédiaires (camphane, camphène et substances liquides);

3° 27^{gr},5 d'un liquide bouillant sous pression atmosphérique à 217-225°, et fournissant 20 gr. d'un produit distillant à 105-110° sous 20 mm;

4° 5 à 6 gr. de résidus divers.

Le produit principal retiré du 3° renfermait 78,30 0/0 de carbone, 12,06 0/0 d'hydrogène et 1,78 0/0 de chlore, chiffres qui conviennent exactement à un mélange de 8,5 0/0 de $C^{10}H^{17}Cl$ et 91,5 0/0 de $C^{10}H^{17}CH^2OCH^3$.

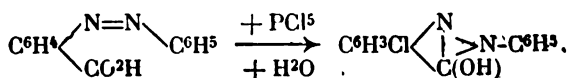
La réaction prévue s'était donc bien effectuée, mais le rendement en éther mixte ($C^{10}H^{17}CH^2OCH^3$) n'était pas bien considérable.

(1) *D. ch. G.*, t. 39, p. 1127.

N° 180. — Sur une prétendue transposition moléculaire chez les acides ortho-azoïques ; par M. M. TIFFENEAU.

Dans un récent mémoire (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 4, p. 206) M. Freundler a montré que sous l'action de PCl_5 les acides azoïques ortho substitués sont transformés en dérivés oxyindazyliques chlorés dans le noyau.

C'est ainsi que l'acide benzène azo-o-benzoïque fournit le chloro-5-oxy-3-indazol.



Bien que cette fixation de chlore dans le noyau soit, comme nous le verrons plus loin, assez normale, M. Freundler s'est efforcé d'y voir l'effet d'une *transposition moléculaire*.

Dans l'impossibilité de démontrer expérimentalement cette transposition, il s'est contenté d'invoquer quelques analogies éloignées, négligeant d'envisager les hypothèses les plus simples.

Quelque légitime que soit le désir de cet auteur d'exprimer ses idées sur le mécanisme des transpositions moléculaires en général, cette considération ne peut suffire à justifier une interprétation aussi tendancieuse.

La question du mécanisme des transpositions moléculaires est, en effet, trop délicate pour la laisser se compliquer ainsi par l'introduction de migrations inexistantes ou non démontrées.

Il devrait même suffire de faire observer que la transposition annoncée par M. Freundler n'est pas expérimentalement établie (1) pour qu'elle soit déclarée inexistante. Toutefois comme cet auteur, pour justifier ce qui n'est qu'une interprétation, invoque certaines analogies discutables, il m'a paru nécessaire de fixer nettement les deux points suivants :

- 1° Les analogies et les arguments proposés sont insuffisants ;
- 2° Les analogies les plus proches militent en faveur de tout autre phénomène qu'une transposition moléculaire.

(1) Pour qu'une transposition moléculaire soit rigoureusement établie, il est indispensable de déterminer expérimentalement la situation des atomes ou radicaux migrants avant et après la transposition.

I. — *Insuffisance des analogies et arguments proposés.*

L'argumentation de M. Freundler (*loco citato*, p. 212) peut se résumer en ceci :

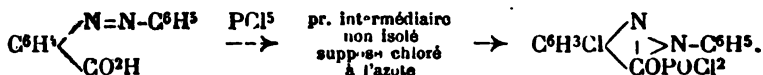
La chloruration ne s'effectue pas sur le carbone (1) du carboxyle; elle doit donc vraisemblablement avoir lieu par l'intermédiaire de l'atome d'azote; donc il y a transposition moléculaire.

Il me paraît inutile de s'attarder à démontrer l'insuffisance des propositions de ce mauvais syllogisme; je me contenterai de faire voir combien cette réaction soi-disant migratrice est peu comparable, même dans une certaine mesure, à la transposition des acylanilines.

Chattaway et Orton (2) ont montré que les acylanilines chlorées à l'azote qu'on obtient par action de ClOH sur les acylanilines se transforment par la chaleur (ou spontanément dans certains solvants comme l'acide acétique) en acylanilines chlorées dans le noyau.



Si nous rapprochons de cette formule, celle que nous discutons



on voit que dans le cas des acylanilines il s'agit de composés initiaux renfermant le groupe -NH-; ceux-ci soumis à l'action de ClOH donnent des composés chlorés à l'azote qui, dans tous les cas, ont été isolés et dont la transposition apparaît comme classique (3).

Au contraire, dans le cas des acides azoïques, il s'agit de composés possédant le groupement -N=N- qui soumis à l'action de PCl⁵ n'ont jamais donné de composé chloré à l'azote isolable.

Il est clair qu'on ne saurait trouver aucune espèce d'analogie entre ces deux groupes de réactions soit qu'on examine la nature

(1) La position méta n'est pas exclue aussi absolument qu'on pourrait le croire du privilège de recevoir les groupes migrants. Hantzsch et Hirsch ont signalé une transposition où l'atome de chlore migrant se trouve en position méta par rapport à l'azote (*D. ch. G.*, t. 29, p. 947).

(2) *Chem. Soc.*, t. 75, p. 1050.

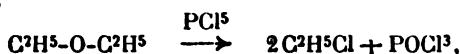
(3) La transposition des N. chloroacylanilines semble rappeler en tous points celles des dialkylanilines (Hofmann, *D. ch. G.*, t. 5, p. 720, t. 6, p. 357) ou des alkylpyridines et des alkylpyrrols; il est même assez intéressant de rapprocher

et la marche des phénomènes, soit qu'on envisage la structure des composés en jeu.

II. — Les analogies les plus proches ne comportent pas de transpositions moléculaires.

On connaît de nombreux exemples de fixation directe du chlore dans le noyau par action de PCl_5 sans qu'il soit besoin d'invoquer une transposition moléculaire.

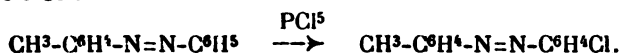
C'est Henry (1) qui, le premier, a montré la possibilité de chlorer le noyau au moyen du pentachlorure de phosphore; en effet, les éthers de phénols au lieu de réagir comme les éthers-oxydes aliphatiques,



donnent directement le dérivé parachloré.

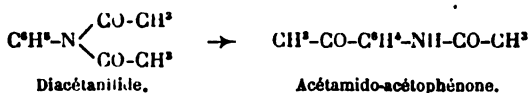


Paganini (2) a pu réaliser la même fixation directe (3) de Cl avec les composés azoïques eux-mêmes en les soumettant à l'action de PCl_5 .

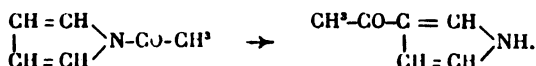


C'est l'analogie la plus sûre qu'on puisse invoquer, puisqu'il

une migration du groupe acétyle récemment observée par Chattaway dans la même série des acylanilines (*Chem. Soc.*, t. 85, p. 346).



de la migration du même groupe acétyle dans la série pyrrolique (Ciamician et Magnaghi, *D. ch. G.*, t. 18, p. 1828).



(1) HENRY, *D. ch. G.*, t. 2, p. 711, t. 40, p. 243; *B. Ac. Bruxelles* (2), t. 28, p. 562; AUTENRIETH, *Arch. Pharm.*, t. 233, p. 31.

(2) *D. ch. G.*, t. 24, p. 365.

(3) Il semble bien qu'il y ait ici fixation directe de l'halogène : la formation d'un dichlorure — NCl-NCl — qui jouerait le rôle de chlorurant paraît peu probable; c'est seulement avec un tel composé que l'analogie avec les N chloroacylanilines de Chattanay pourrait être invoquée; or, on sait que dans ce cas on obtiendrait un azoïque chloré dans chacun des noyaux.

s'agit également d'un azoïque et qu'on utilise le même agent chlorurant.

Des divers faits que nous venons d'examiner on peut conclure que la transposition moléculaire des acides ortho-azoïques n'est démontrée par aucun fait d'analogie ; comme d'autre part cette transposition n'est pas établie expérimentalement, elle est *inexistante*.

A l'occasion de cette transposition inexistante, M. Freundler a été amené à formuler sur le *mécanisme* des transpositions moléculaires en général des considérations qui ne tendraient rien moins, qu'à tenir systématiquement à l'écart toute tentative d'interprétation ou de figuration schématique de ce *mécanisme*. Cette question est d'une importance trop capitale tant au point de vue pédagogique que philosophique pour qu'on se contente de l'examiner sommairement et par voie d'affirmations. Je me propose de l'étudier dans un prochain mémoire.

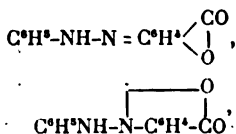
Je ne veux toutefois pas quitter le terrain des azoïques sans faire quelques réserves sur certaines conclusions formulées par M. Freundler sur la notation chimique actuelle, conclusions que cet auteur voudrait tirer de la formule quinoïdique adoptée par lui pour les azoïques (1).

Le raisonnement qui sert de base à ces conclusions est le suivant :

Les réactions caractéristiques des acides o-azoïques ne peuvent être expliquées que par une formule quinoïdique des azoïques (2) (p. 212).

(1) La formule quinoïdique a déjà été appliquée par certains auteurs non seulement aux azophénols comme le rappelle M. Freundler, mais aussi à des azoïques ortho-substitués (dérivés o-azoamidés) ; dans tous ces cas, comme pour les acides o-azoïques, il s'agit de composés substitués dans le noyau ; on conçoit donc que la formule quinoïdique puisse leur être appliquée alors qu'elle ne l'est pas pour l'azobenzène. D'ailleurs, d'une façon générale, il semble qu'on tende de plus en plus à rejeter la formule quinoïdique pour les azophénols et composés analogues (Willstaetter, Auwers).

(2) On pourrait en effet concevoir des formules quinoïdiques telles que



etc. etc. ; il y a cependant quelque danger à considérer l'existence de deux isomères comme la preuve de deux formes l'une azoïque, l'autre quinoïdique ; on sait, en effet, que la forme azoïque seule suffit pour les expliquer puisqu'elle comporte le plus souvent deux stéréoisomères.

Or, la formule quinoïdique ne s'applique pas à l'azobenzène (p. 215).

Donc la notation actuelle est insuffisante.

Les deux prémisses ci-dessus énoncées conduiraient tout au plus à la conséquence suivante : *donc l'azobenzène n'est pas un acide o-azoïque.*

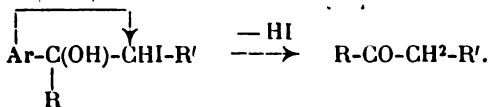
L'en conviendra donc que la notation chimique est ici mise en cause bien mal à propos. Quelle que soit l'imperfection de nos schémas actuels, il paraît assez imprudent de se réclamer d'une constitution imaginaire pour en proclamer l'insuffisance. Bien que chacun s'accorde à reconnaître qu'elle est un merveilleux instrument de travail et de pensée, la notation actuelle n'est certes pas parfaite.

Toutefois, c'est seulement en apportant des critiques dûment fondées et des faits strictement établis qu'on peut espérer parvenir à améliorer cette notation, voire même à en créer de nouvelles.

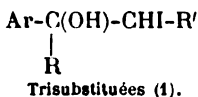
N° 181. — Mécanisme des transpositions phényliques chez les iodhydrines aromatiques ; par M. M. TIFFENEAU.

I. — Élimination de HI sur un même atome de carbone.

Les principales transpositions observées chez les iodhydrines aromatiques peuvent être groupées dans une formule générale où R et R' représentent indifféremment soit des atomes d'hydrogène, soit des radicaux carbonés quelconques, gras ou aromatiques.



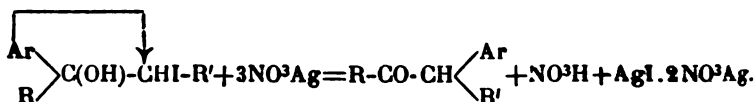
Cette formule s'applique en effet aux iodhydrines des principaux types suivants :



Il existe un autre type d'iodhydrines trisubstituées $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CI} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ qui se transposent également avec migration phénylique en $\text{CHO}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$; je

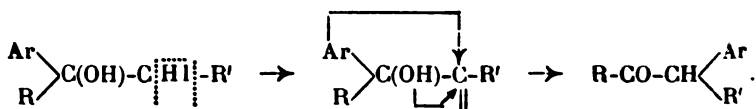
Toutes ces iodhydrines fonctionnent d'une manière analogue. Soumises à l'action d'un excès de nitrate d'argent (3 mol.) en solution aqueuse concentrée, elles éliminent toutes HI à l'état de combinaison nitroargentique peu soluble $\text{AgI} \cdot 2\text{NO}_3\text{Ag}$, et se transposent toutes en aldéhydes ou en cétones, conformément à la formule générale ci-dessus; en même temps, la liqueur aqueuse devient acide et renferme exactement une molécule d'acide nitrique libre.

La transposition peut donc s'exprimer dans une seule formule générale



Il suffit d'un simple examen de la structure des divers types d'iodhydrines ci-dessus exposés, pour se rendre compte que toutes ces transpositions doivent être attribuées exclusivement à la migration du groupe aromatique Ar (phényle ou homologues); c'est pourquoi je les ai désignées sous le nom général de *transpositions phényles* (1).

Pour en expliquer le mécanisme, j'ai admis que l'élimination de HI devait s'effectuer directement sur le groupe $-\text{CHI}-$; on conçoit aisément, en effet, qu'une telle élimination entraîne nécessairement la migration du radical carboné voisin, puis la migration de l'hydrogène oxydrique comme dans les isomérisations d'alcools vinyliques.

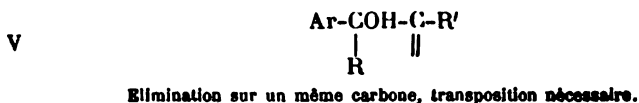
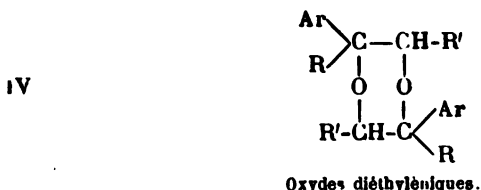
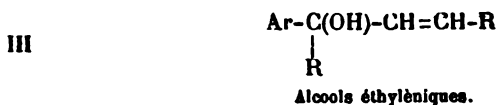


Toutefois, ce n'est que par des preuves négatives (exclusions successives des diverses autres hypothèses) que j'étais parvenu jusqu'ici à cette conception. Théoriquement, en effet, l'élimination

montrai plus loin que, si le résultat de cette transposition est du même ordre que pour celles exprimées par la formule générale ci-dessus, il est probable que le mécanisme n'est pas identique. Quant aux iodhydrines tétrasubstituées, leur transposition rentre dans le groupe des transpositions pinacoliques.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 23, p. 644; t. 35, p. 1156; *C. R.*, t. 137, p. 989 .. t. 142, p. 1537; t. 143, p. 649, 684.

de HI peut être réalisée par différents processus qui conduisent aux cinq types suivants (1) :

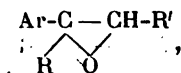


Les raisons qui font rejeter les quatre premières hypothèses peuvent s'exposer très brièvement.

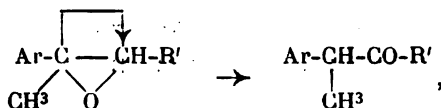
(1) Je n'ai pas envisagé ici une sixième hypothèse, celle de la formation intermédiaire d'alcools vinyliques puisque pour les iodhydrines $\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})-\text{CHI}-\text{R}'$

on ne saurait concevoir de formation vinylique. Tout au plus pourrait-on l'admettre pour les iodhydrines $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}'$; or, les dérivés vinyliques correspondants $\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{R}'$ conduisent aux cétones $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}^2\text{R}'$ et non aux aldéhydes $\text{Ar}-\text{CH}-\text{CHO}$; on pourrait sans doute objecter que de tels alcools vinyliques ne sont pas connus ; mais on connaît bien, par contre, leurs éthers oxydes qui se transforment également en cétones. Or les alkylodhydrines $\text{Ar}-\text{CH}(\text{OAlk})-\text{CHI}-\text{R}'$ que je suis parvenu à préparer se transforment non pas en cétones comme les dérivés vinyliques correspondants $\text{Ar}-\text{C}(\text{OAlk})=\text{CH}-\text{R}'$, mais bien en aldéhydes $\text{Ar}-\text{CH}-\text{CHO}$ comme les iodhydrines non alkylées $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}'$; il s'en suit donc que dans celles-ci comme dans les alkylodhydrines l'élimination de HI ne s'effectue pas avec le carbone voisin en formant des dérivés vinyliques.

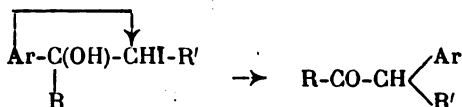
1. La formation intermédiaire d'oxydes d'éthylène



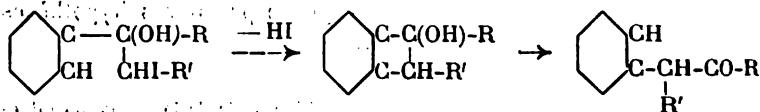
est inadmissible ; on connaît, en effet, de nombreux oxydes d'éthylène appartenant au type général envisagé ici ; or, ces oxydes s'isomérisent (1) tous sans transposition



alors que les iodhydrines correspondantes ne se transforment qu'avec migration du groupe aromatique (2).



II. — L'élimination de HI entre l'atome d'iode et un hydrogène du noyau aromatique, donnerait naissance, dans le cas le plus simple, à un alcool tétraméthylénique avec lequel la transposition ne pourrait s'expliquer que de la façon suivante :



on voit qu'un tel mécanisme n'est possible qu'à condition de déterminer finalement un déplacement de la chaîne latérale vers le sommet voisin (ou sur tout autre sommet dans le cas d'une cyclisation plus complexe) ; or, tous les exemples connus (3) montrent

(1) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 1379 ; t. 33, p. 742 ; *C. R.*, t. 140, p. 1458. — KLAGES, *D. ch. G.*, t. 38, p. 1939. — HERRING, *D. ch. G.*, t. 38, p. 2296. — FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, t. 140, p. 1595 ; t. 141, p. 662.

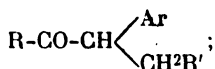
(2) Une autre preuve est fournie par les alkylodhydrines qui, bien que ne pouvant donner naissance à des oxydes d'éthylène, fonctionnent exactement comme les iodhydrines non alkylées.

(3) BOUGAULT, *Ann. ch. Ph.* (7), t. 25, p. 483, 574. — BÉHAL et TIFFENEAU, *C. R.*, t. 132, p. 561. — TIFFENEAU, *Ann. ch. Phys.* (8), t. 10, p. 194.

qu'avant et après la migration, la chaîne latérale reste toujours fixée sur le même sommet.

III. — On ne conçoit pas que des alcools éthyléniques, tels que

$$\text{Ar} - \underset{\text{R}}{\text{C}}(\text{OH}) - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}'$$
 puissent se transposer en

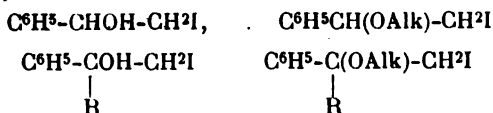


on connaît d'ailleurs des alcools de ce type et ils ne donnent lieu, en effet, à aucune transposition.

C'est ainsi que l'alcool $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$ préparé par Klages (1) ne se transpose pas comme l'iodhydrine

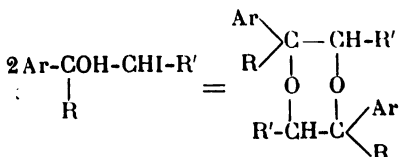


en aldéhyde hydratropique $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} \begin{cases} \text{CHO} \\ \text{CH}^3 \end{cases}$. Au surplus, une telle explication ne serait pas applicable aux iodhydrines ou alkylodhydrines telles que



bien que celles-ci subissent comme les autres la transposition phénylique.

IV. — La formation d'oxydes diéthyléniques qui est schématiquement applicable aux iodhydrines non alkylées

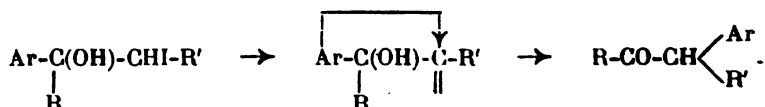


n'est pas susceptible de s'appliquer aux alkylodhydrines; or,

(1) KLAGES, *D. ch. G.*, t 33, p. 2555. J'ai soumis vainement cet alcool à divers agents transposeurs NO^2Ag , HgO , NO^2H , SO^4H^+ et je n'ai pu, dans aucun cas caractériser par le réactif de Schiff la formation d'aldéhyde hydratropique. Toutefois j'ai pu, en chauffant cet alcool avec de la potasse alcoolique, le transformer en phényléthylcétone $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{CH}^3$ (semicarbazone fusible à 178°); mais il s'agit là d'une transformation simple, quoique nouvelle, d'un composé allylique $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$ en un dérivé propénylique $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{CH}^2$ qui s'isomérisse au cours de la réaction en $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{CH}^2$.

celles-ci fonctionnent cependant exactement comme les iodhydrines correspondantes (du moins avec l'azotate d'argent ainsi que nous le verrons plus loin); or, il est évident que le mécanisme réactionnel doit être le même pour ces deux groupes de composés.

V. — On est donc conduit par conclusion, à admettre que l'élimination de HI s'effectue sur un même atome de carbone comme l'indique le schéma V; il faudrait donc écrire la transposition ainsi que je l'ai déjà exposé plus haut.

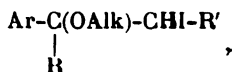


Il manquait toutefois une démonstration positive de ce mode d'élimination de HI. Elle m'a été fournie par l'étude des alkyliodhydrines; celles-ci s'obtiennent aisément en soumettant les dérivés styroléniques à l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure en présence d'alcool méthylique ou éthylique absolus (1).

Si l'on soumet ces alkyliodhydrines $\text{Ar}-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OAlk})-\text{CHI}-\text{R}'$

à l'action du nitrate d'argent, on constate qu'elles se comportent exactement comme les iodhydrines non alkylées; même transposition dans le type général $\text{R}-\text{CO}-\text{CH} \begin{matrix} \swarrow \text{Ar} \\ \searrow \text{R}' \end{matrix}$, même précipitation d'iodonitrate cristallisé $\text{AgI}, 2\text{NO}_3\text{Ag}$, même acidité nitrique de la liqueur (1 mol.); on observe toutefois, surtout si on a soin d'opérer avec une ainyliodhydrine, la mise en liberté d'une molécule d'alcool provenant très probablement de l'hydrolyse acide du groupe alkoxylé.

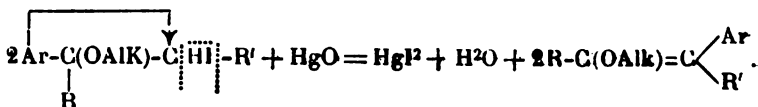
Si, au contraire, on traite les alkyliodhydrines



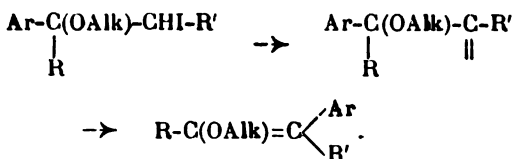
par un agent neutre ou basique tel que l'oxyde jaune de mercure à froid ou, encore, l'oxyde d'argent humide (chauffage en liqueur alcoolique), l'élimination de HI s'effectue sans que le milieu devienne acide; dans ces conditions, la réaction se limite exclusivement à un

(1) On savait déjà que le cyclohexène fixe, dans les mêmes conditions, les éléments des éthers hypoiodés. (BRUNEL, *Ann. Ch. Ph.* [8], t. 6, p. 222-225).

fait très tangible de *transposition phénylique* et l'on obtient le dérivé vinylique correspondant



On se rend compte dès lors très nettement, comment l'élimination directe de HI sur le carbone même où ses éléments étaient fixés, a dû nécessairement provoquer la *migration du groupe aromatique* Ar et la *création d'une double liaison* (1), comme le schématise la formule suivante :



Ainsi, la transposition des alkylodhydrines en aldéhydes ou cétones, par l'action du nitrate d'argent, comprend deux phases facilement dissociables : l'une a simplement pour effet la migration phénylique, l'autre consiste dans l'hydrolyse nitrique de l'éther vinylique intermédiairement formé (2).

Les iodhydrines et alkylodhydrines, qui m'ont permis d'établir le mécanisme ci-dessus exposé des transpositions phényliques, seront décrites et étudiées séparément dans des mémoires ultérieurs ; leur constitution a été établie, pour les unes : celles du type

ramifié (3) $\text{Ar}-\underset{\text{R}}{\text{C}}(\text{OCH}_3)-\text{CHI}-\text{R}'$ par leur remarquable résistance

(1) C'est exactement le mécanisme que j'ai proposé pour interpréter tout un groupe de transpositions provoquées par la libération de deux valences sur un même atome de carbone : les unes par élimination d'hydrazide, comme dans le cas ci-dessus, les autres par élimination d'eau (transpositions rétro-pinacoliqes). *Rev. gén. des Sc.* 1907, p. 586-588; *B. Soc. chim.* [4], t. 4, p. 514.

(2) Je me suis assuré que l'acide nitrique dilué est susceptible d'hydrolyser seulement les éthers vinyliques.

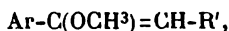
(3) Le produit décrit dans un précédent mémoire (*Ann. ch. Ph.* [8], t. 10, p. 188),

comme iodhydrine du méthylphénylglycol $\text{C}^6\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CHI}$ est son éther

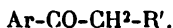
méthylque $\text{C}^6\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{OCH}_3)-\text{CHI}$. L'iodhydrine vraie possède une densité d'en-

viron 1,622 à 0° et n'est pas distillable sans décomposition.

aux alcalis caustiques; pour les autres, celles du type linéaire $\text{Ar}-\text{CH}(\text{OCH}^3)-\text{CHI}-\text{R}'$ par leur transformation en

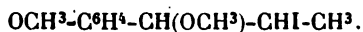


qui s'hydrolysent en donnant les cétones bien connues

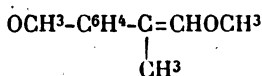


J'exposerai, toutefois, dès maintenant, les résultats fournis par l'anéthol et l'isosafrol, parce que les transformations que subissent ces composés ont donné lieu à une interprétation différente (1).

Lorsqu'on fait agir l'oxyde jaune de mercure et l'iode sur l'anéthol en solution dans l'alcool méthylique absolu, on obtient un produit iodé qui est constitué en majeure partie (2) par la méthyliodhydrine

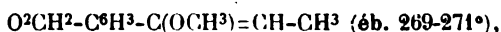


La structure de cette méthyliodhydrine est démontrée par sa transformation sous l'action de la potasse alcoolique en α -méthoxyanéthol (eb. 262°) que les acides étendus hydrolysent à chaud en éthylanisylcétone fusible à 27° et non combinable au bisulfite de soude. Quand on agite la solution étherée de cette méthyliodhydrine avec une molécule d'oxyde jaune de mercure, ou mieux, quand on effectue la réaction initiale, ci-dessus exposée, en présence de deux molécules d'oxyde jaune, on obtient un éther méthylvinyle (éb. 262-264°)



Cet éther vinylique fixe Br^2 , réduit instantanément à froid la solution aqueuse de permanganate de potasse et s'hydrolyse quantitativement par les acides dilués à chaud en aldéhyde p. méthoxyhydratropique. En opérant dans l'alcool éthylique absolu, on obtient de même l'éther éthylvinyle $\text{OCH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{C}(\text{CH}^3)=\text{CHOC}^2\text{H}^5$ bouillant à 269-271° $D_0 = 1,044$.

Avec l'isosafrol en solution dans l'alcool méthylique absolu, on a obtenu de même une méthyliodhydrine qui, d'une part, sous l'action de la potasse alcoolique, fournit l' α méthoxyisosafrol



(1) BOUGAULT, *Ann. ch. phys* [7], t. 25, p. 516-549.

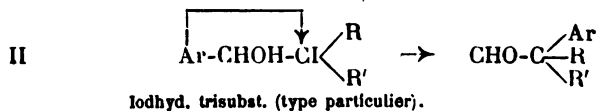
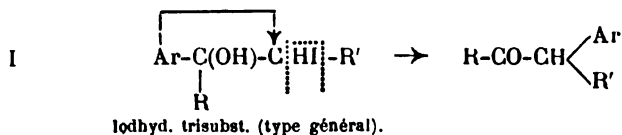
(2) Le produit obtenu contient toujours une proportion variable d'iodhydrine non alkylée $\text{OCH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{CH}^3$; en sorte que l'action ultérieure de HgO provoque la formation d'un peu d'aldéhyde méthoxyhydratropique qui accompagne l'éther vinylique, mais qu'il est facile de séparer par un traitement rapide au bisulfite de soude.

hydrolysable en éthylpipéronylcétone $O^2CH^2 - C^6H^3 - CO - CH^2 - CH^3$ (f. 39°), et, d'autre part, sous l'action d'un excès de HgO , fournit l'éther méthylvinyle $O^2CH^2 - C^6H^3 - C(CH^3) = (CH)OCH^3$ (éb. 280-282) hydrolysable en aldéhyde méthylène dioxyhydratropique $O^2CH^2 - C^6H^3 - CH(CH^3) - CHO$.

II. — *Élimination de HI n'ayant plus lieu sur un même atome de carbone; analogie avec les glycols; formation probable d'oxydes diéthyléniques.*

Avant d'être parvenu à démontrer, tel qu'il est exposé ci-dessus, le mécanisme des transpositions phényles, j'avais, depuis longtemps déjà, proposé une interprétation identique en l'appuyant uniquement sur des considérations théoriques. J'avais dû, toutefois, faire certaines réserves concernant les anomalies observées avec diverses iodhydrines, trisubstituées, appartenant à un type spécial (1).

J'ai constaté, en effet, que ces iodhydrines donnent lieu à une transposition analogue à celles étudiées précédemment, bien qu'ici l'on ne puisse plus expliquer la *nécessité* de la migration par une élimination de HI sur un même carbone, puisque c'est sur un carbone tertiaire que l'atome d'iode est fixé.



De l'examen superficiel de ces deux réactions, on serait tenté de conclure que le mécanisme doit en être identique et qu'il faut, par conséquent, rejeter toute interprétation qui ne s'applique pas à la fois à l'une et l'autre.

Un examen approfondi des deux types d'iodhydrines trisubstituées I et II montre, au contraire, que ces iodhydrines présentent

(1) Dans les iodhydrines de ce type spécial l'iode est fixé sur un carbone tertiaire, alors que dans les iodhydrines trisubstituées du type général précédemment étudié $\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})-\text{CHI}-\text{R}'$, c'est sur un carbone secondaire qu'est attaché l'atome d'iode.

des différences trop profondes dans leur structure pour que leur transformation, bien que s'accomplissant dans le même sens, puisse s'effectuer d'après le même mécanisme. Il suffit, en effet, de comparer (1) successivement la structure de ces deux types d'iodhydrines, avec celle des glycols correspondants, pour se rendre compte immédiatement de ces différences.

Si l'on examine tout d'abord les iodhydrines du type général (I), on constate une différence profonde dans les aptitudes fonctionnelles de ces iodhydrines et celles des glycols correspondants



en effet, l'élimination du composé binaire (H^2O ou HI) qui provoque la transformation s'y effectue d'une façon diamétralement inverse : chez les premières, c'est toujours la fonction alcoolique la plus faible (tertiaire) qui subsiste; alors qu'au contraire chez les glycols, c'est précisément l'oxhydre tertiary qui s'élimine, laissant subsister la fonction alcoolique la plus forte.

Si on envisage maintenant les iodhydrines du type particulier (II), on constate, chez ces composés, exactement les mêmes aptitudes fonctionnelles que chez les glycols correspondants;



on voit, en effet, que, chez les uns et les autres, c'est sur le carbone tertiaire qu'a lieu l'élimination de OH ou I alors que les fonctions alcool secondaire sont pareillement respectées.

Ainsi, tandis que les iodhydrines $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CI} \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$ (II) se rattachent par leurs aptitudes fonctionnelles aux glycols correspondants, les iodhydrines du type général $\text{Ar}-\text{C} \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} (\text{OH})-\text{CHI}-\text{R}'$ (I) s'en différencient, au contraire, très nettement.

Il y a plus; on retrouve encore exactement les mêmes analogies ou divergences quand on compare les deux types d'iodhydrines I et II non plus seulement avec les glycols correspondants, comme

(1) Un tel rapprochement entre les iodhydrines et les glycols correspondants se justifie d'autant mieux que ces deux classes de composés donnent lieu, par la même élimination de H^2O ou HI , à des transformations analogues en aldéhydes et cétones, avec ou sans migration.

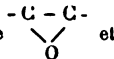
on vient de le faire, mais encore avec toute la classe des α -glycols ; chez ceux-ci, en effet, l'élimination d'eau a toujours lieu aux dépens de l'oxydyle le plus faible. Il en résulte qu'au point de vue de l'élimination de H^2O ou HI , les α -glycols fonctionnent d'une façon unique ; ils constituent donc un groupe d'une unité et d'une homogénéité parfaites ; les *iodhydrines*, au contraire, se groupent à ce point de vue en deux catégories bien distinctes suivant que leur fonctionnement se modèle (type II) sur celui des glycols, ou s'en écarte totalement (type I).

Nous avons déjà vu, dans la première partie de ce mémoire, comment on est conduit à admettre que, pour ces derniers (type I), l'élimination de HI a lieu sur l'atome de carbone même qui lui sert de support.

Chez les *iodhydrines* du type II, l'analogie de structure et de fonctionnement avec les α -glycols donne à penser que c'est par un mécanisme unique que doit s'effectuer, chez les uns comme chez les autres, l'élimination de HI ou H^2O et la transformation consécutive en aldéhydes ou cétones. Or, pour les α -glycols ce mécanisme paraît aujourd'hui assez solidement établi (1) ; il consisterait dans la formation intermédiaire (2) d'oxydes diéthyléniques (3), qui se scinderaient ensuite en deux molécules d'aldéhydes ou de cétones.

(1) FAWORSKI, *Journ. Soc. Ph. Ch. R.*, t. 38, p. 741.

Dans un mémoire antérieur, *Ann. ch. phys.* [8], t. 40, p. 324, j'ai rangé par erreur M. Montagne (*Rec. tr. ch. Pays-Bas*, t. 21, p. 31, parmi les auteurs qui admettent la formation intermédiaire d'oxydes diéthyléniques ; en réalité, ce savant ne se prononce pas entre la formule oxyde simple



la forme oxyde diéthylénique

$$\begin{array}{cc} -C-C- & \\ | & | \\ O & O \\ | & | \\ -C-C- & \end{array}$$

; or les oxydes

$$\begin{array}{c} -C-C- \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

sont aujourd'hui

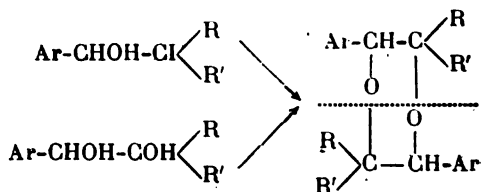
connus (FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, t. 140, p. 1535) ; ils diffèrent des produits intermédiaires isolés ; ceux-ci correspondent donc bien aux oxydes diéthyléniques.

(2) On a proposé divers autres composés intermédiaires : les *oxydes d'éthylène* dont je viens de dire quelques mots (note précédente), et les *alcools vinyliques*. A mon sens, cette dernière hypothèse ne tient pas assez compte des transpositions nombreuses qu'il faudrait attribuer au groupement vinylique aromatique $Ar-C(OH)=CH^2$ alors que tous les éthers connus de forme $Ar-C(OAlk)=CH^2$ s'hydrolysent sans transposition et bien que cette hydrolyse semble libérer transitoirement l'alcool vinylique correspondant.

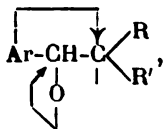
(3) Les oxydes diéthyleniques sont connus depuis longtemps (LIMPRICHT et SCHWANERT, *Ann. chem.*, t. 160, p. 186, ZINCKE, *id.*, t. 216, p. 300 ; STERMER, *D. ch. G.*, t. 39, p. 2238 ; FAWORSKI, *loc. cit.* ; TIFFENEAU, *loc. cit.*).

Toutefois, ainsi que cela a lieu pour les oxydes d'éthylène, cette scission ne s'effectue pas indifféremment dans un sens ou dans l'autre ; c'est toujours sur le carbone le moins substitué que l'oxygène reste fixé (oxygène résistant).

On peut donc concevoir que les iodhydrines $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{Cl} \begin{smallmatrix} \text{R}' \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ donnent les mêmes oxydes diéthyléniques que les glycols correspondants (1) (alkylhydrobenzoïnes et dialkylphénylglycols) puisqu'ils conduisent aux mêmes aldéhydes.



Pour expliquer chez ces oxydes diéthyléniques la migration du groupe aromatique, j'avais tout d'abord pensé que ces oxydes se scindent simultanément en deux points symétriques de façon à libérer deux molécules identiques ainsi que le représente le schéma ci-dessus ; et j'avais admis que la transposition était provoquée par la structure incomplète.



Or, ainsi que je l'avais déjà fait observer, ce schéma n'exprime rien de plus que l'état de la molécule au moment précis de la scission ; il s'applique aussi bien à la transformation en oxyde d'éthylène sans migration



qu'à la transformation en aldé-

hydes $\text{CHO}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$ avec migration (2) ; on voit donc qu'un tel

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *C. R.*, t. 143, p. 126, 651, 1242.

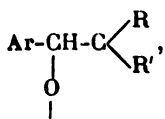
(2) La migration phénylique des oxydes diéthyléniques, au cours de leur transformations en aldéhydes, est démontrée dans le cas de l'anhydride de l'hydro-

schéma ne fait qu'interpréter la migration, il n'en démontre pas la *nécessité structurale*.

Pour suppléer à cette lacune, j'avais admis, presque à regret (1), qu'à côté des *nécessités structurales* il doit vraisemblablement exister des *nécessités dynamiques* dont la conception nous échapperait encore.

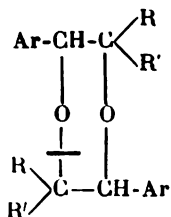
Une étude systématique plus approfondie des diverses transpositions m'a fait abandonner cette explication de circonstance et j'ai acquis par contre, la conviction que toutes les transpositions moléculaires sont commandées par des *nécessités structurales*. Toute explication des réactions transpositrices devrait, pour être satisfaisante, faire ressortir nettement cette nécessité.

En ce qui concerne les oxydes diéthyléniques, j'ai été ainsi amené à penser que l'insuffisance du schéma



provenait de ce que la scission des oxydes diéthyléniques ne se produisait probablement pas, comme je l'avais tout d'abord supposé, en deux points symétriques. Tout donne lieu de croire, au contraire, que leur scission (comme d'ailleurs leur formation) est dissymétrique et successive. Faworski en a d'ailleurs fourni la démonstration pour l'oxyde diéthylénique de Wurtz, qui ne fixe qu'un seul SO^*H^2 (2).

Si l'on figure cette scission par le schéma suivant :

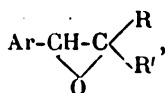


benzoïne; celui-ci appartient au type symétrique car il régénère l'hydrobenzoïne ou du moins son diacétate par action de l'anhydride acétique; il passe au type dissymétrique dans sa transformation en diphenylacétaldehyde.

(1) *Revue Générale des Sciences pures et appliquées*, juillet 1907, p. 593.

(2) FAWORSKI, *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. 33, p. 741.

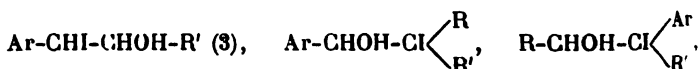
on constate que la formation d'oxyde d'éthylène



est devenue structuralement impossible et que, pour parvenir à un nouvel état d'équilibre, la molécule doit nécessairement et subir une transposition moléculaire.

De ces diverses considérations on peut conclure que toutes les transpositions observées chez les α -glycols et les α -halohydrines, au cours de leur transformation en aldéhydes ou cétones, se ramènent à deux cas généraux très simples et nettement distincts : celui des glycols et celui des iodhydrines.

a. *Cas des α -glycols* (2). — Ce groupe comprend non seulement tous les α -glycols mais encore les iodhydrines dérivées de ces glycols par substitution d'un atome d'iode à la fonction alcoolique la plus faible, telles les suivantes :



Chez tous les glycols ainsi que chez les diverses iodhydrines qui s'y rattachent, l'élimination de H^2O ou de HI paraît s'effectuer entre deux molécules, de manière à donner naissance à des oxydes diéthyléniques. Sous l'action des agents acides, ceux-ci se scinderaient non pas symétriquement par détachement simultané des deux squelettes initiaux, mais dissymétriquement par une première rupture de l'un des oxygènes avec le plus substitué des deux atomes de carbone auxquels il est lié.

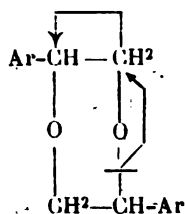
L'atome d'oxygène reste ainsi fixé au carbone le moins sub-

(1) Une autre solution consisterait dans la migration de l'atome d'hydrogène, migration qui n'entraîne pas de transposition moléculaire : ce n'est pas le lieu d'expliquer pourquoi le phényle émigre de préférence à l'atome d'hydrogène ; il suffit de constater la remarquable constance du fait puisqu'on l'observe également dans les transpositions du groupe précédent où la méthyliodhydrine $\text{Ar}-\text{CH}(\text{OCH}^3)-\text{CHI}-\text{CH}^3$ donne $\text{CH}(\text{OCH}^3)=\text{C}(\text{Ar})\text{CH}^3$ et non $\text{Ar}-\text{C}(\text{OCH}^3)=\text{CH}-\text{CH}^3$.

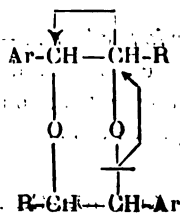
(2) J'aborderai, dans un prochain mémoire, cette question de la transformation des glycols et je montrerai jusqu'à quel point les faits expérimentaux observés confirment cette manière de voir.

(3) Entre deux fonctions « alcool secondaire » celle qui est voisine du radical aromatique est toujours la plus faible.

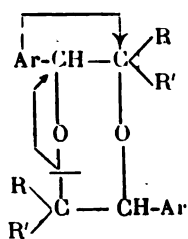
stitué (1) et c'est sur cet atome de carbone qu'il va tendre à saturer sa liaison libre comme le mettent en évidence les divers schémas ci-dessous :



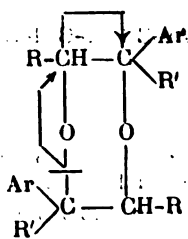
I.



II.

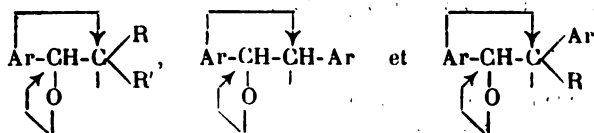


III.



IV.

Au point de vue transposition, on voit que dans les schémas I, II, IV l'équilibre est obtenu par la simple migration d'un H, c'est-à-dire sans transposition dans la structure du squelette carboné, alors que dans le schéma III, le radical aromatique, émigrant de préférence à l'atome d'hydrogène, il y a transposition moléculaire. On peut donc conclure que dans le cas des α -glycols aromatiques et des quelques iodhydrines qui s'y rattachent il n'y a transposition qu'avec les composés susceptibles de fournir les types suivants :



c'est-à-dire ceux où l'oxygène, lors de la scission de l'oxyde dié-

(1) Comme chez les oxydes d'éthylène, l'oxygène, lors de la rupture, reste toujours fixé sur le carbone le moins substitué, c'est-à-dire sur les carbones primaires ou secondaires de préférence aux carbones secondaires ou tertiaires; à égalité de substitution c'est toujours sur le carbone possédant la substitution la moins électro-négative, par exemple une substitution aliphatique de préférence à une substitution aromatique.

N° 182. — Mécanisme des réactions chimiques : produits et structures intermédiaires (1); par M. M. TIFFENEAU.

Au cours de recherches sur les transpositions moléculaires, j'ai été amené à interpréter par des schémas incomplets (schémas à liaisons libres) le mécanisme de certaines réactions.

Etablis d'après les mêmes règles que nos formules développées ordinaires et basés comme elles sur la notion de valence, ces schémas offrent à mon sens un double avantage : d'une part, ils permettent d'exprimer sur quels éléments s'est portée l'action du réactif; d'autre part, ils indiquent très nettement dans quel sens s'effectue l'échange des affinités au cours des réactions envisagées et fournissent ainsi une représentation graphique suffisamment approchée du mécanisme de ces réactions.

Toutefois, l'emploi de schémas qui tendent à représenter les structures des molécules au moment de la rupture d'équilibre, a semblé donner lieu, de la part de M. Freundler (2), à des critiques

(1) On confond très souvent, et j'ai moi-même maintes fois employé l'une pour l'autre, les deux expressions : *structures intermédiaires* et *produits intermédiaires*; il y a cependant lieu d'établir une distinction. En effet, tandis que pour toute réaction chimique on peut toujours concevoir des *structures intermédiaires*, ce n'est que pour certaines réactions spéciales qu'on peut envisager la formation transitoire de *produits intermédiaires*; ceux-ci correspondent alors à des positions d'équilibre qui sont provisoirement atteintes au cours des réactions et qui ne peuvent se produire que par une saturation complète, quoique momentanée, de toutes les affinités; dans tous les cas où un tel état de saturation provisoire ne peut être atteint, il ne saurait y avoir de produit intermédiaire.

Par contre, on peut toujours, pour toute réaction, envisager des structures intermédiaires depuis le moment de la rupture d'équilibre jusqu'à la réalisation du nouvel état d'équilibre, et l'adoption de schémas apparemment rigides pour représenter ces structures, n'implique nullement la notion d'une période d'arrêt au cours d'une transformation qui apparaît comme continue.

C'est pour ne pas avoir établi cette distinction dès le début de mes recherches que j'ai pu, dans un mémoire antérieur (*C. R.*, t. 143, p. 684), parler de « structures à valences pendantes des produits intermédiaires » alors qu'évidemment il ne s'agissait, ainsi que je l'ai ultérieurement adopté, que de systèmes ou schémas à valences libres (pendantes) représentant les structures intermédiaires (*Ann. Chim. Phys.*, 8^e s., t. 10, p. 376; *B. Soc. Chim.* (3), t. 35, 1156 (4), t. 1, p. 514).

(2) Voici comment s'exprime M. Freundler (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 216). « On ne peut leur demander (aux formules développées actuelles) que de représenter des relations très générales appartenant à des corps en équilibre c'est-à-dire à des corps protégés contre toute action extérieure. Mais il faut abso-

plus ou moins directes qui m'obligent à examiner spécialement la question de la structure des corps en réaction (structures intermédiaires) ou, ce qui revient au même, la question du mécanisme des réactions.

Auparavant, je crois utile de dire quelques mots pour légitimer l'emploi de produits intermédiaires dans l'interprétation des réactions.

I. — *Produits intermédiaires.*

En chimie organique, l'interprétation du mécanisme des réactions par des phases intermédiaires est consacré par l'usage. Je citerai, comme exemple, la classique préparation du chloral par l'action du chlore sur l'alcool, pour laquelle, bien qu'il s'agisse à première vue d'une réaction très simple, on a envisagé la formation d'une dizaine de produits intermédiaires. M. Freundler lui-même, au cours de son étude du mécanisme de la réaction qui donne naissance aux indazols chlorés, quoique impuissant « à disséquer la réaction en plusieurs phases », admet la formation d'un système où le chlore serait intermédiairement fixé à l'atome d'azote (1).

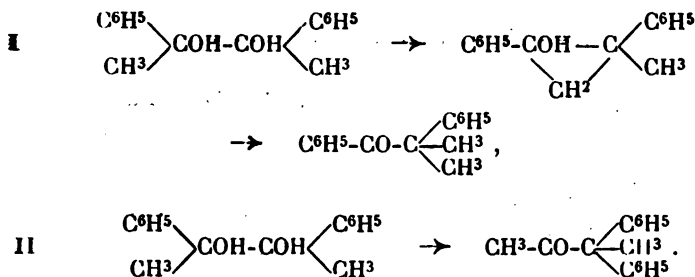
La notion de produit intermédiaire est donc tout à fait élémentaire en chimie, et c'est certainement par une confusion analogue à celle que j'ai signalée plus haut (page 1221 en note) qu'on a pu proposer « de renoncer au plus tôt à schématiser les produits intermédiaires ». Il convient toutefois de faire remarquer qu'à côté des produits intermédiaires isolables, soit directement soit sous forme de dérivés simples, on invoque le plus souvent la formation de produits intermédiaires *hypothétiques*; là, encore, la plus grande latitude doit être laissée aux chercheurs et il ne faut renoncer à ces produits hypothétiques que lorsque des analogies sérieuses en font éclater l'invraisemblance ou surtout lorsque des recherches expérimentales en démontrent l'impossibilité. C'est ainsi que, dans ses recherches sur certaines transpositions moléculaires, M. Montagne (2) a montré qu'on ne pouvait les interpréter

lument se garder de chercher à figurer, au moyen de ces formules, les corps en réaction attendu que ceux-ci ne sont pas en équilibre et il est à souhaiter que l'on renonce, au plus tôt, à schématiser les produits intermédiaires plus ou moins fantastiques que l'on s'acharne généralement à imaginer dans le vain espoir d'une explication qui n'explique rien du tout. En tout cas, ces interprétations devraient être proscrites de l'enseignement de la chimie organique.

(1) FREUNDLER. *B. Soc. Ch.* (4), t. 4, p. 212.

(2) MONTAGNE. *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, t. 24, p. 105.

par formation de produits intermédiaires tétraméthyléniques. J'ai fait également remarquer (1) que dans la transposition pinacolique la formation d'un produit intermédiaire triméthylénique est impossible, parce que l'acétophénone pinacone conduirait dans ce cas à la diméthyl désoxybenzoïne avec migration du méthyle (I) et non à la méthyl diphenylacétone, avec migration phénylique (II) comme le montre l'expérience (2).



En ce qui concerne la transformation générale des glycols en aldéhydes ou acétones, j'ai montré (3) qu'il fallait rejeter non seulement l'hypothèse souvent proposée (4) de la formation intermédiaire d'oxydes d'éthylène, mais encore cette conception archaïque de l'affinité prédisposante si usitée, récemment encore, dans les transpositions pinacoliques (5), rétropinacoliques (6) et celles de la série du camphre (7).

De tels exemples suffisent à témoigner de mon extrême sévérité à l'égard de certains produits intermédiaires classiquement adoptés; j'espère y avoir gagné une liberté plus grande pour exprimer mon opinion.

Loin de proposer, comme M. Freundler, « de renoncer au plus tôt aux produits intermédiaires, etc. », j'estime que, même hypothétiques, ils sont le plus souvent un guide indispensable.

(1) TIFFENEAU. *Revue générale des sciences*, 30 juillet 1907, p. 590.

(2) THÖRNER et ZINCKE. *D. Ch. G.*, t. 10, p. 1473.

(3) TIFFENEAU. *Ann. Ch. Phys.* (8), t. 10, p. 321.

(4) KRASSOVSKY. *J. Rus. Phys. Ch.*, t. 34, p. 537. NEF, *Liebigsannalen*, t. 335, p. 245.

(5) LIEBEN. *Monatsh. Chim.*, t. 22, p. 60.

(6) BLAISE et COURTOT. *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 362, 592.

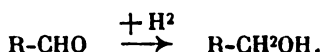
(7) BLANC. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 25, p. 73.

D'ailleurs, quoi qu'on pense à cet égard, il me paraît beaucoup plus profitable à la science de chercher à démontrer, pour chaque cas particulier, l'invraisemblance des schémas proposés, que de tendre systématiquement à ne voir, dans tous les produits intermédiaires non isolés, que des conceptions « plus ou moins fantasmatiques que l'on s'acharne généralement à imaginer dans le vain espoir d'une explication qui n'explique rien du tout ».

II. — Structures intermédiaires.

Ce que nous appelons communément *structure d'un corps* n'étant qu'une interprétation schématique de ses propriétés, on peut considérer comme *structure intermédiaire* toute interprétation schématique de ses transformations.

En général, le mécanisme des transformations chimiques est d'une simplicité tellement évidente, ou rentre dans des cas généraux si bien connus que, pour en formuler les réactions, on se contente d'inscrire le terme initial et le produit final comme dans le simple exemple suivant :



Il n'en est toutefois pas toujours ainsi. Dans certains cas, en effet, le mécanisme réactionnel n'est nullement évident et c'est seulement par une notation schématique qu'on parvient à le rendre tangible. C'est ainsi que la transformation des aldéhydes R-CHO et des acétones R-CO-R' en glycols



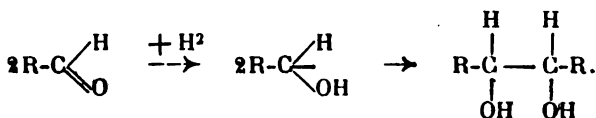
pourrait aussi simplement que la réaction ci-dessus (1) être formulée de la façon suivante :



Or, une telle formule ne nous fournit aucune notion sur le méca-

(1) J'ai choisi à dessein une réaction très générale et d'un caractère non douteux.

même possible, alors qu'au contraire, si nous voulons exprimer qu'après avoir provoqué la rupture d'une des liaisons de l'oxygène avec le carbone, l'hydrogène n'est capable de saturer qu'une seule des deux valences libérées (celle de l'oxygène), il suffira d'écrire (1) :



Il est clair que le schéma incomplet $\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ ne constitue pas un produit intermédiaire et qu'il n'y a pas lieu d'y voir une période d'arrêt au cours d'une réaction qui, selon toute vraisemblance, est continue; on constate par contre que ce schéma fournit une représentation très satisfaisante du mécanisme de la transformation.

On conçoit, dès lors, que si une telle notation schématique est à peu près inutile dans les cas où le mécanisme réactionnel est manifestement évident, elle est au contraire pour ainsi dire indispensable dès qu'il s'agit de réactions se prêtant à des interprétations multiples ou, mieux encore, de réactions déterminant des modifications profondes dans la structure initiale (réactions transpositrices).

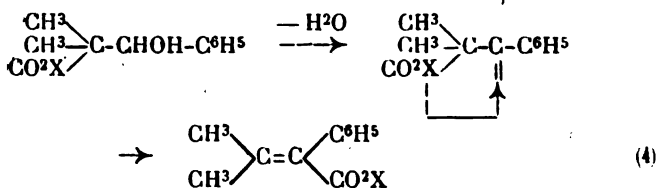
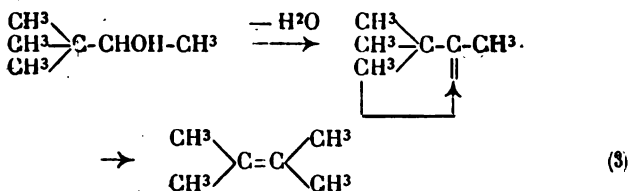
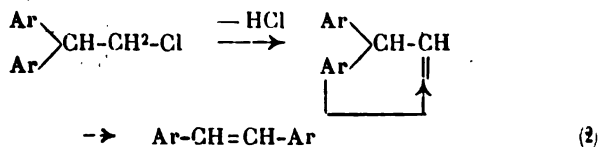
C'est précisément grâce à ce système de notation schématique que je suis parvenu à rendre tangible la nécessité structurale de divers phénomènes de migrations, et à montrer (2) que les transpositions moléculaires, si nombreuses aujourd'hui en chimie organique, paraissent pour la plupart tout aussi normales que les réactions de substitution ou d'addition.

C'est ainsi que j'ai pu rassembler, dans un groupe très homogène, toute une série de réactions transpositrices où les migrations sont normalement et nécessairement provoquées par la libération de deux valences sur un même élément. Parmi les nombreux

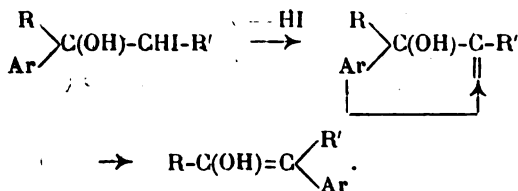
(1) Voir Béhal. *Traité de Ch. organ.*, 2^e édition, t. 4, p. 297.

(2) D'après M. Freundler (*loc. cit.*, p. 215) la notion de sphères d'influence conduirait aux mêmes conclusions.

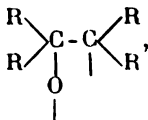
exemples exposés par ailleurs (1) je citerai quelques-uns des plus typiques:



Tout récemment (5), j'ai rattaché à ce groupe une autre série de transpositions très générales et tout à fait analogues.



Enfin, dans un autre groupe, qui comprend les *transpositions pinacoliques*, j'ai pu réunir (6) de nombreux cas où la migration est rendue nécessaire par la structure polysubstituée des carbones en jeu; toutefois, au lieu du schéma intermédiaire



(1) *Revue générale des sciences*, 1917, p. 587, 588.

(2) HEPP. *D. Ch. G.*, t. 6, p. 1439,

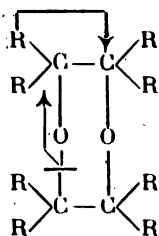
(3) DELACRE. *B. Soc. Chim.* (3), t. 35.

(4) BLAISE et COURTOT. *B. Soc. Chim.* (3), t. 35, p. 362, 533.

(5) *C. R.*, t. 145, p. 513.

(6) *Revue générale des sciences*, 1907, p. 589.

que j'avais tout d'abord adopté, j'ai substitué (1) le schéma suivant :



Mieux adapté aux faits expérimentalement établis (formations d'oxydes diéthyléniques) ce schéma rend tout à fait tangible la nécessité de la transposition : d'une part, chez les pinacones comme l'exprime la formule ci dessus; d'autre part, chez les α glycols $\text{Ar(H)C(OH) — C(OH) < \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}}$, où l'on sait que Ar émigre toujours de préférence à l'atome d'hydrogène.

Ces quelques exemples, pris dans deux groupes bien différents quant à leur fonctionnement, suffisent amplement à montrer tout le parti que l'on peut tirer des *schémas intermédiaires* non seulement pour exprimer la *nécessité structurale* de réactions transpositrices considérées jusqu'ici comme fortuites, mais encore pour donner une idée suffisamment approchée du mécanisme et de l'orientation de certaines réactions.

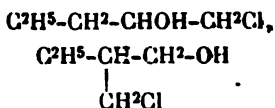
N° 183. — Action des dérivés organomagnésiens sur les oxydes d'éthylène ; par MM. E. FOURNEAU et M. TIFFENEAU.

PREMIER MÉMOIRE. — Constitution des chlorhydrines provenant de l'action de l'épichlorhydrine sur les dérivés organomagnésiens aromatiques.

L'action de l'épichlorhydrine sur les dérivés organomagnésiens a été essayée pour la première fois par Iositsch en 1902 (*Journ. Soc. chim. phys. R.*, 1902, t. 34, p. 96-98). Cet auteur indiqua qu'en faisant agir l'épichlorhydrine sur le bromure d'éthyl-magnésium, il se formait un alcool chloré bouillant à 87-88° sous

(1) *B. Soc. Chim.* (4), 1.

9 mm. auquel, malgré son point d'ébullition élevé, il attribua l'une des formules :

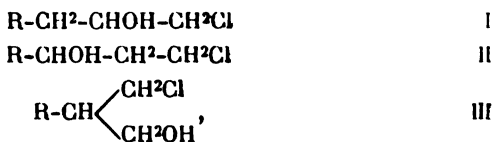


Un peu plus tard, M. Kling (*Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 14), en employant, il est vrai, l'iode d'éthylmagnésium au lieu du bromure, n'a pas pu obtenir autre chose que la chloriodhydrique de la glycérine sans trace de chlorhydrique amylique.

Iosit-ch (*Journ. Soc. chim. phys. R.*, t. 36, p. 6-8, 1904) reprenant alors ses expériences sur le bromure d'éthylmagnésium et fractionnant à plusieurs reprises le produit de la réaction put séparer l'alcool chloroamylique de la chlorobromhydrique de la glycérine. Cet alcool bout à 162-164°. Les rendements ne sont pas indiqués mais ils doivent être très faibles.

A plusieurs reprises et en variant les conditions, par exemple, en chauffant pendant deux ou trois jours à l'ébullition le produit de la réaction de l'épichlorhydrique sur le bromure d'éthylmagnésium, en solution, soit dans l'éther, soit dans le toluène, etc., nous avons essayé de reproduire les résultats de Iositsch, mais jamais nous n'avons pu isoler un autre produit que la chlorobromhydrique de la glycérine que l'on obtient, du reste, en remplaçant le bromure d'éthyle par les bromures de propyle, de butyle, d'amylique, etc.

Dans la série aromatique, les choses se passent autrement et il se fait en réalité partiellement du moins les chlorhydriques correspondantes au composé organomagnésien mis en œuvre. Pour représenter ces chlorhydriques, on a le choix entre trois formules (1) :



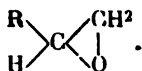
Iositsch (*loc. cit.*, 1904), en même temps qu'il reprenait ses

(1) Quoique peu vraisemblable, une quatrième formule $\text{C}^2\text{H}^5\text{-}\overset{\text{CH}^2\text{Cl}}{\underset{\text{CH}^2}{\text{C}}}\text{-OH}$ pourrait

être considérée comme possible ; or cette chlorhydrique est connue ; elle a été amplement décrite par l'un de nous [Tiffeneau *Ann. ch. phys.* (8), t. 10, p. 177], éb. 124-125° sous 17 mm. $d_4 = 1,168$.

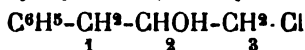
expériences dans la série grasse fit agir également le bromure de phénylmagnésium sur l'épichlorhydrine et isola l'alcool phényl-chloropropylique auquel il attribua sans aucune preuve la formule (I).

Avant Iositsch, mais sans que celui-ci pût en avoir connaissance, un de nous (Fourneau, *Brevet français* 338889, 1903) avait déjà décrit la préparation de quelques chlorhydrines aromatiques dérivant de l'épichlorhydrine et, de l'étude des propriétés physiques des amino-alcools que l'on en peut faire dériver, avait cru, pour des raisons qui seront exposées autre part, pouvoir décider en faveur de la formule (II). Nous nous proposons aujourd'hui de démontrer que la formule exacte est la formule (I) et que, par conséquent, l'épichlorhydrine agit comme les oxydes d'éthylène de la forme :



Nous décrirons d'abord le procédé de préparation des chlorhydrines provenant de l'épichlorhydrine et leurs principales propriétés.

Phényl-1-chloro-3-propanol-2 (chlorhydrine du benzylglycol)



Sur du bromure de phénylmagnésium préparé avec 78,5 de bromure de phényle, 12,1 de magnésium et 200 gr. d'éther, on fait tomber 46,2 d'épichlorhydrine dissoute dans son poids d'éther. La réaction est vive mais n'offre rien d'anormal. On isole comme d'habitude le produit de la réaction qu'on distille sous pression réduite.

Une première fraction passe à 100° sous 28 mm. (30 gr.) et à 193-195° sous la pression ordinaire. C'est la bromochlorhydrine de la glycérine.

Une autre portion (30 gr.) passe à 153-154° sous 27 mm. et à 254-257° à la pression ordinaire. C'est la chlorhydrine cherchée.

Outre ces deux produits, on peut isoler des portions intermédiaires un phénylchloropropène dont le dérivé dibromé fond à 98°.

Le phénylchloropropanol est un liquide assez fluide, se colorant peu à peu à l'air. Il est peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'eau chaude car les solutions saturées à froid se troublent quand on les chauffe. Sa densité est de 1,172 à 0°.

Il est difficile de l'obtenir pur car il est souillé de diphenyle et d'autres produits non chlorés dont il est impossible de le débar-

rasser. Aussi faut-il renoncer à faire son analyse élémentaire, mais sa constitution sera établie avec certitude par l'étude de ses dérivés et particulièrement des aminoalcools.

La potasse aqueuse transforme à chaud cette chlorhydrine en oxyde d'éthylène $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}^2\text{-CH} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{-CH}^2$ identique à celui que nous

avons antérieurement obtenu par action de KOH pulvérulent sur la solution étherée de l'iodhydrine de l'allylbenzène.

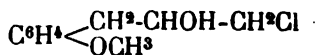
Nos essais de déshydratation de notre benzylchlorhydrine ont été infructueux en chlorure de cinnamyle, bien que nous ayons observé la présence du chlorure de cinnamyle (dibromé fusible à 98°) parmi les produits de la réaction donnant naissance à la benzylchlorhydrine.

L'acide oxalique sec semble l'avoir transformée en formochlorhydrine $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}^2\text{-CH(O-CO-H)-CH}^2\text{Cl}$ éb. 250-245° $d_0 = 1,203$. L'anhydride acétique donne quantitativement l'acétochlorhydrine $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}^2\text{-CH(OCOCH}^3\text{)-CH}^2\text{Cl}$ (éb. 147-148° sous 15 mm. $d_0 = 1,162$); celle-ci chauffée en solution acétique avec de l'acétate de plomb, fournit la diacétine du benzylglycol (éb. 163-166° sous 13 mm., 282-286° sous 760 $d_0 = 1,128$) et par saponification de cette dernière le benzylglycol.

L'oxydation chromique de la benzylchlorhydrine fournit de l'acide et de l'aldéhyde benzoïque en même temps qu'il se dégage des vapeurs piquantes de chloracétaldéhyde ou d'acide chloracétique.

L'acide nitrique oxyde peu à peu à froid en donnant de l'acide paranitrobenzoïque; dès les premières additions de quelques gouttes de benzylchlorhydrine à l'acide nitrique, on perçoit la formation de paillettes cristallines fugaces qui sont probablement l'éther nitrique correspondant.

Para-anisyl-1-chloro-3-propanol-2.



Ce corps, qui n'est autre qu'une chlorhydrine synthétique correspondant à l'estragol, s'obtient d'une manière identique à la précédente, en remplaçant dans les produits mis en œuvre le bromure de phényle par l'anisol bromé.

On prend : 125 gr. de parabromoanisole cristallisé; 16 gr. de magnésium; 250 gr. d'éther anhydre. On amorce la réaction avec un

peu d'iodure de méthyle, puis on ajoute au magnésien 60 gr. d'épichlorhydrine dissoute dans son poids d'éther anhydre, etc.

En distillant dans le vide le produit de la réaction, on obtient une première fraction passant vers 93-98° sous 22 mm. constituée par un mélange d'anisol bromé et de bromochlorhydrine de la glycérine (26 gr.) puis, vers 188-190° sous 24 mm. distille la chlorhydrine cherchée contenant une certaine quantité de dianisyle.

Les rendements sont mauvais (36 gr.). Traitée à chaud par la potasse aqueuse, cette chlorhydrine fournit un oxyde d'éthylène identique à l'oxyde d'estragol déjà préparé par nous (1) et caractérisé par sa transformation en p-méthoxyphényl-propionaldéhyde $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ dont la semicarbazone fond à 182°. L'oxyde ainsi obtenu bout à 149-151 sous 18 mm. $d_4 + 1,100$.

Benzyl-1-chloro-3-propanol-2



84 gr. de chlorure de benzyle, 16^{gr.}1 de magnésium et 62 gr. d'épichlorhydrine donnent 28 gr. environ de chlorobromhydrine, de la glycérine et 70 gr. de la chlorhydrine cherchée bouillant à 156° sous 22 mm. Les rendements sont donc dans ce cas *suffisants*.

Ces diverses chlorhydrines se prêtent mal à des identifications directes. Ce sont, en effet, des produits liquides, d'une purification difficile. Au contraire, les aminoalcools auxquels elles donnent naissance par l'action de la diaméthylamine sont faciles à obtenir purs et fournissent autant de dérivés cristallisés qu'on peut en désirer. Nous avons, dans divers mémoires publiés en collaboration ou isolément, insisté sur l'importance de ces alcools pour la diagnose des halohydrines. (Fourneau, *Journ. Pharm. et Chim.*, 6^e série, t. 20, p. 488 ; Tiffeneau, *Ann. Phys. Ch.*)

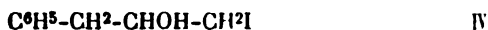
Ayant, en conséquence, fait réagir la diméthylamine sur l'iodhydrine dérivée de l'allylbenzène (2) et sur celle dérivée de l'estragol (3), nous avons constaté que les aminoalcools ainsi obtenus sont identiques à ceux qui proviennent respectivement du phénylchloropropanol et de l'anisyl chloropropanol. Cette identité fixe non seulement la formule des chlorhydrines décrites plus haut, mais encore celle des iodhydrines dérivées de l'allylbenzène et de l'estragol.

(1) FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, t. 140, p. 1595.

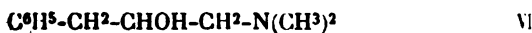
(2) FOURNEAU *Loc. cit.*

(3) DAUFRESNE, *C. R.*, t. 145, p. 876.

En effet, en additionnant l'acide hypoiodéux, l'allylbenzène ne peut théoriquement donner que les deux iodhydrines suivantes :



dont les aminoalcools sont respectivement :



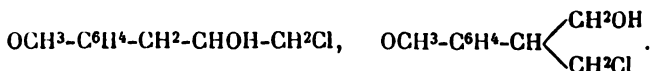
Nous avons vu, d'autre part, que la chlorhydrine provenant du bromure de phénylmagnésium et de l'épichlorhydrine pouvait être théoriquement représentée par une des trois formules (I), (II), (III), auxquelles correspondent des aminoalcools de même structure. Il se trouve que l'aminoolcool que l'on prépare avec la chlorhydrine du benzylglycol est identique à l'aminoolcool fourni par l'iodhydrine dérivée de l'allylbenzène. Or, il suffit d'examiner les formules ci-dessus pour constater qu'une seule base est commune à deux des halohydrines ci-dessus formulées (I, II, III, IV, V), c'est celle qui est représentée par la formule (VI). Il en découle tout naturellement que la chlorhydrine du benzylglycol et l'iodhydrine provenant de l'allylbenzène par fixation de l'acide hypoiodéux sont représentées, la première, par la formule (I), et la seconde, par la formule (IV).

Ce qui est vrai pour l'iodhydrine dérivée de l'allylbenzène s'applique également à celle formée par l'estragol.

Celle-ci s'obtenant par fixation de l'acide hypoiodéux sur l'estragol est nécessairement représentée par l'une des deux formules :



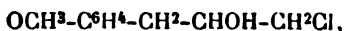
A la chlorhydrine provenant de l'anisol (exemple 2), on peut attribuer l'une ou l'autre des deux formules.



Comme ces deux halohydrines donnent naissance au même aminoalcool



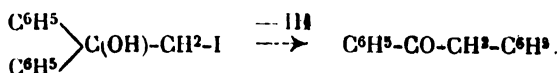
elles répondent toutes deux à la formule générale



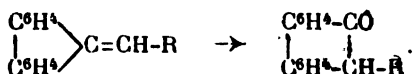
On voit, en somme, que les aminoalcools peuvent dans de nombreux cas constituer d'excellents moyens d'identification dans l'étude de la constitution des halohydrines.

N° 184. — Recherches dans la série du fluorène ; formation spontanée d'un ozonide ; par M. DAUFRESNE.

On sait qu'en fixant une molécule d'acide hypoiodéux sur le diphenyle-éthylène, $\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{CH}^2$ et soumettant l'iodhydrine obtenue à l'action de l'oxyde mercurique ou de l'azotate d'argent, il se produit une transposition moléculaire (1) qui conduit à la désoxybenzoïne :



J'avais pensé pouvoir transformer de la même façon, le diphenylène-éthylène et ses homologues en phénantrones :



Je n'ai pu parvenir à réaliser une telle transformation, d'une part, parce que je n'ai pas obtenu le diphenylène-éthylène en quantité appréciable, d'autre part, parce que le diphenylène-propylène déjà obtenu par Ullmann et Wursterberger (2) donne une iodhydrine trop facilement altérable, mais dont je me propose cependant de continuer l'étude.

J'ai obtenu au cours de ce travail quelques résultats intéressants.

C'est ainsi que j'ai pu constater une auto-oxydation du carbure $\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^3$, avec formation d'ozonide solide ; ce serait, à ma connaissance, la première fois qu'on signalerait la formation spontanée d'un ozonide.

D'autre part, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le diphenylène-méthyl-carbinol, j'ai obtenu au lieu du chlorure attendu un composé isomérique avec l'alcool initial, mais dont je n'ai pas encore pu jusqu'ici déterminer la constitution.

(1) TIFFENEAU, *C. R.*, t. 134, p. 1506 ; *Ann. ch. Phys.*, 8^e série, t. 10, p. 360.

(2) ULLMANN et WURSTERBERGER, *D. ch. G.*, t. 38, p. 4105.

I. — *Méthylfluorénol* (diphénylène-méthyl carbinol).

Il a été préparé par l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la fluorénone (1) :

On fait d'abord réagir : 15 gr. de CHI ; sur : 2 gr. de magnésium ; en présence de : 50 cc. d'éther anhydre.

Après dissolution du magnésium, on ajoute 12^{gr},50 fluorénone, en solution dans 125 cc. d'éther anhydre.

Il se forme une matière colorante verte instable.

On chauffe 20 minutes au B.-M. ; on décompose sur de la glace, neutralise à l'acide sulfurique dilué, etc. Le résidu cristallin, que donne l'évaporation de l'éther, est dissous dans le benzène bouillant, il abandonne des cristaux fondant à 173° (2).

Le rendement est voisin de 95 0/0.

L'analyse a donné le résultat suivant :

Subst., 0^{gr},2124 ; H_2O , 0^{gr},1221 ; CO_2 , 0^{gr},6669 ; C 0/0, 85.63 ; H, 6.38. — Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}$; C 0/0, 85.71 ; H, 6.12.

Maintenu un certain temps à une température intérieure à son point de fusion, il se transforme en un composé blanc, fondant mal et avec décomposition vers 330°, insoluble dans les solvants organiques et qui est sans doute un terme plus condensé, très probablement l'éther oxyde correspondant. On sait en effet que l'alcool fluorénique donne lieu à une transformation (3) en éther oxyde (C^{13}H^8) ^2O qui paraît tout à fait analogue.

Pour cette raison, le méthylfluorénol ne peut être distillé, même dans le vide.

C'est pourquoi également je n'ai pu obtenir en quantité suffisante le carbure éthylénique correspondant. Les différents réactifs déshydratants employés à cet effet conduisent toujours au polymère amorphe dont il est question plus haut.

Ainsi, un excès d'organo-magnésien (procédé Klages) (4) ne fait que diminuer le rendement en alcool. Cependant, si à une solu-

(1) Le procédé employé pour préparer la fluorénone est celui de Graebe et Rataanu (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 279, p. 257) ; on fait bouillir 2 ou 3 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux : 100 gr. fluorène ; 300 gr. bichromate de soude pulv. ; 375 gr. acide acétique cristallisable.

On verse le mélange chaud dans un grand excès d'eau froide. La fluorénone précipitée est essorée et lavée à l'eau, elle est distillée dans le vide et recristallisée dans l'alcool ou la benzine, elle fond à 84°.

Le rendement est de 90-95 0/0.

(2) ULLMANN et WURSTENBERGER, indiquent 171°5.

(3) BARBIER, *Ann. ch. Phys.*, 5^e série, t. 7, p. 501.

(4) KLAGES, *D. ch. G.*, t. 35, p. 2640, 3506.

tion bouillante de 2 gr. de méthyl fluorénol dans 20 cc. d'acide acétique cristallisable, on ajoute 6 cc. d'acide chlorhydrique fumant, il se précipite une huile qui par refroidissement, se prend en masse. Après recristallisation dans l'éther, on obtient de faibles quantités d'un corps amorphe et blanc, fondant mal à 160° et qui fixe lentement le brome. Le faible rendement ne m'a pas permis son identification avec le diphénylène-éthène (1) décrit récemment par MM. Manchot et Kriesche.

Action du gaz chlorhydrique sur le méthylfluorénol.

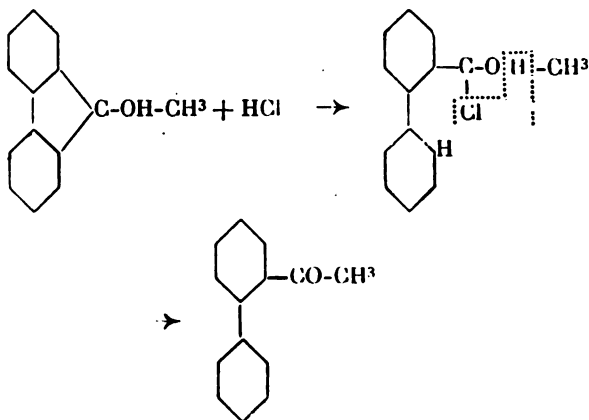
Dans une solution étherée de méthylfluorénol, énergiquement refroidie dans un mélange de glace et de sel, on fait arriver un courant lent d'acide chlorhydrique sec et gazeux. Au bout de six heures, on verse la solution étherée sur de la glace et neutralise au CO^3NaH . Par évaporation, l'éther abandonne de gros prismes fondant à 85-86°, ne contenant pas de chlore.

Ce composé est plus stable que l'alcool initial, car il ne se transforme ni par chauffage au voisinage de son point de fusion ni par dissolution dans l'acide acétique.

A l'analyse, il a donné :

Subst., 0^{gr},2221 ; CO^2 , 0^{gr},6975 ; H^2O , 0^{gr},1325 ; C 0/0, 85.65 ; H, 6.63. — Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}$; C 0/0, 85.71 ; H, 6.12 ; ce qui en fait un isomère du méthylfluorénol.

Pour expliquer cette transformation, j'avais pensé que la fixation et l'élimination successives d'une molécule d' HCl devait conduire à la méthylorthodiphénylcétone.



(1) MANCHOT et KRIESCHE, *Lieb. Ann.*, t. 337, p. 170, 205.

Mais le corps obtenu ne donne pas de combinaison avec l'hydroxylamine, ni avec la semicarbazide ; il ne réagit pas sur les organo-magnésiens, etc. En somme, les essais effectués en vue d'établir sa constitution, montrent que l'atome d'oxygène que renferme sa molécule, n'appartient ni à un oxhydryle alcoolique ou phénolique, ni à un groupement cétonique ou aldéhydrique.

II. — *Ethylfluorénol* (diphénylène-éthyl-carbinol).

L'éthylfluorénol a été préparé comme son homologue inférieur par l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur la fluorénone (1).

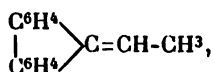
Sur 3 gr. de magnésium, recouverts d'éther anhydre, on fait réagir 14 gr. de bromure d'éthyle.

Après dissolution du magnésium, on ajoute 18 gr. de fluorénone en solution dans 10 fois son poids d'éther anhydre.

Après décomposition sur de la glace et neutralisation par SO^4H^2 , l'éther abandonne une masse cristalline fortement colorée en rouge. Recristallisée dans l'éther de pétrole, on obtient l'alcool éthylfluorénique fondant à 101° .

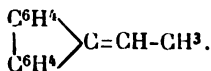
Le rendement n'est que de 60 0/0.

Avec cet alcool, l'acide chlorhydrique gazeux et l'acide dissous donnent un même résultat : on obtient le carbure éthylénique correspondant :



Action de l'acide chlorhydrique sec et gazeux.

Lorsque la solution étherée et refroidie de l'éthylfluorénol est saturée de gaz chlorhydrique, on décompose sur de la glace : l'éther évaporé donne une huile jaune et visqueuse, incomplètement soluble dans l'alcool absolu et chaud. Le résidu, huileux, jaune, cristallise difficilement, c'est probablement le chlorure correspondant à l'alcool employé, car il dégage spontanément des vapeurs d'acide chlorhydrique. La solution alcoolique, au contraire, abandonne des cristaux du carbure



fondant à 104° , son dibromure à 94° .

(1) ULLMANN et WURSTENBERGER, *loc. cit.*

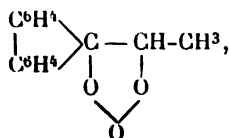
Ce diphénylène-propylène est d'une conservation difficile ; il s'oxyde spontanément à l'air avec une assez grande rapidité. Cette oxydation est caractérisée par un dégagement d'aldéhyde (ou de paraldéhyde), très perceptible à l'odorat, en même temps que la masse devient jaune et pâteuse (probablement par formation de fluorénone).

Une telle oxydation aurait pu se produire soit directement par rupture préalable de la double liaison, soit par formation intermédiaire d'ozonide. C'est cette dernière hypothèse qu'il faut admettre ; en effet, si on reprend le produit pâteux par l'alcool, qui dissout le carbure non oxydé, il reste un résidu solide, blanc, insoluble, amorphe, explosant à 160°, et qui présente les caractères d'un ozonide.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Subst. 0^{gr},0771 ; CO², 0^{gr},1846 ; H²O, 0^{gr},346 ; C 0/0, 70.81 ; H, 5.41 O, 23.78. — Calculé pour C¹⁵H¹²O³ : C 0/0, 75 ; H, 5 ; O, 20, et pour C¹⁵H¹²O⁴ : C 0/0, 70.31 ; H, 4.7 ; O, 24.99.

La formule C¹⁵H¹²O⁴ est celle qui répond le mieux aux données de l'analyse, mais comme jusqu'ici on ne connaît pas d'ozonide à 4 atomes d'oxygène, j'ai pensé que j'étais bien en présence d'un ozonide à 3 atomes d'oxygène, de la forme :



et que les faibles écarts observés s'expliquaient par la petite quantité de produit que j'avais à ma disposition et par la difficulté de sa purification.

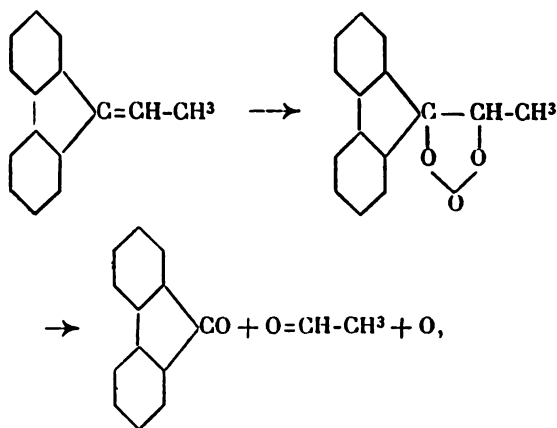
A ma connaissance, une telle formation spontanée d'ozonide n'a jamais été signalée. M. Tiffeneau (1) qui a observé des auto-oxydations de carbures éthyléniques (C⁶H⁵-C(CH³)=CH² notamment donne de l'acétophénone et du trioxyméthylène), avait supposé qu'il pouvait se former intermédiairement des ozonides analogues à ceux de M. Harries (2).

L'isolement que j'ai effectué de l'ozonide ci-dessus vient dé-

M. TIFFENEAU, *Ann. Phys. Ch.*, 8^e série t. 40, p. 162.

(2) HARRIES, *D. ch. G.*, t. 37, p. 83).

montrer définitivement le mécanisme de ces oxydations spontanées, qu'on peut formuler de la façon suivante :



les deux derniers termes (acétaldéhyde et fluorénone) se forment en trop petite quantité pour être isolés, mais l'odeur si nette de l'une et la couleur caractéristique de l'autre, suffisent certainement pour justifier la formule ci-dessus.

Action de l'acide chlorhydrique dissous.

L'acide chlorhydrique fumant ajouté à une solution acétique bouillante d'alcool éthylfluorénique, donne une huile consistante qui après cristallisation dans l'alcool chaud, donne également le diphenylène-propylène $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ fondant à 104° . Ullmann et Wurstenberger ont également obtenu ce carbure par le même procédé.

Toutefois ainsi préparé, il s'oxyde plus lentement que celui obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur l'éthylfluorénol.

N° 185. — Action des chlorures diazoïques sur les éthers acétylacétiques bromés en α ou en γ ; par M. G. FAVREL.

Dans des notes antérieures (1) (2), j'ai étudié l'action des éthers acétylacétiques chlorés en α ou en γ sur les chlorures diazoïques et montré que l'on pouvait, au moyen de cette réaction, différencier

(1) FAVREL. *C. R.*, t. 134, p. 1312; 1902.

(2) FAVREL. *C. R.*, t. 145, p. 194; 1907.

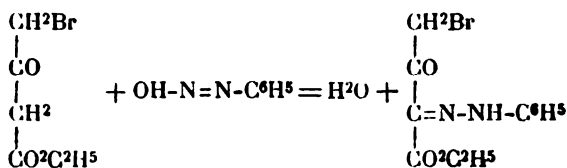
ces deux séries isomériques d'éthers. Les éthers acétylacétiques bromés α et γ n'ayant pas le même degré de stabilité que les dérivés chlorés correspondants, on ne pouvait dire, *a priori*, si leur action sur les chlorures diazoïques serait parallèle à celle de ces derniers.

L'éther acétylacétique γ bromé, sur lequel les essais ont d'abord été tentés, a été préparé par l'action directe du brome sur la solution de l'éther acétylacétique dans le sulfure de carbone, conformément aux indications données par Conrad (1). L'éther ainsi obtenu, mis en présence de thiourée, fournit bien l'éther amidothiazylacétique, fondant à 94° , ce qui indique qu'il est bromé en γ .

9^{gr},3 d'aniline, dissous dans 25 cc. d'acide chlorhydrique, sont additionnés de 200 cc. d'eau, puis ensuite de glace et, goutte à goutte, de 100 cc. de nitrite de soude normal, en maintenant à zéro. Le chlorure diazoïque est alors additionné de 30 gr. d'acétate de soude dissous dans 100 cc. et enfin de 20^{gr},9 de γ bromoacétylacétate d'éthyle.

Le mélange vivement agité se trouble et laisse déposer, au bout de quelques heures, un précipité jaune qui cristallise de sa solution alcoolique sous forme de fines aiguilles jaunes fondant à $78-80^\circ$.

Ces cristaux ont la composition de la phénylhydrazone-3 du bromo-1-butanedione-2.3-oate d'éthyle et sa formation peut se représenter par l'équation :



Analyse. — 0^{gr},3754 ont donné : H²O, 0^{gr},1494; CO², 0^{gr},6315. — 1^{gr},0297 ont donné : AgBr, 0^{gr},6100. — 0^{gr},3217 ont donné : azote humide, 25^{cc},4; I, 12.5; H, 740.5. (Trouvé : C 0/0, 45.87; H, 4.42; N, 9.10; Br, 25.28. — Calculé pour C¹³H¹³N²O³Br : C 0/0, 46; H, 4.15; N, 8.94; Br, 25.55.)

En même temps que ce corps, on peut isoler des produits de la réaction (à condition d'alcaliniser par du carbonate de soude) une petite quantité d'un corps fortement coloré qui, après purification, fond à 117° ; c'est le diphenylformazylformiate d'éthyle dont la

(1) CONRAD. *D. ch. G.*, t. 29, p. 1042; 1896.

production, dans de pareilles circonstances, vient à l'appui de la formule hydrazonique adoptée dans l'équation précédente.

En opérant de la même manière avec l'orthotoluidine et l'acétylacétate d'éthyle γ bromé, j'ai obtenu : l'orthotoluyldiazone-3 du bromo-1-butanedione-2.3-oate d'éthyle qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 108-110°.

Analyse. — 0^{gr},4120 ont donné : H²O, 0^{gr},1775 ; CO², 0^{gr},7115. — 0^{gr},7460 ont donné : AgBr, 0^{gr},4258. — 0^{gr},2808 ont donné : azote humide, 21 cc. (Trouvé : C 0/0, 47.02 ; H, 4.77 ; N, 8.44 ; Br, 24.31. — Calculé pour C¹³H¹⁵N²O³Br : C 0/0, 47.10 ; H, 4.58 ; N, 8.56 ; Br, 24.46.)

Enfin, j'ai obtenu de la même manière : la paratoluyldiazone-3 du bromo-1-butanedione-2.3-oate d'éthyle, fondant à 82-83°.

L'acétylacétate de méthyle γ bromé, préparé par l'action du brome sur l'acétylacétate de méthyle, dissous dans le sulfure de carbone, a donné avec les chlorures diazoïques des résultats analogues.

Avec le chlorure de diazobenzène, j'ai obtenu facilement : la phényldiazone-3 du bromo-1-butanedione-2.3-oate de méthyle, fondant à 104-105°.

Analyse. — 0^{gr},3378 ont donné : H²O, 0^{gr},1192 ; CO², 0^{gr},5460. — 0^{gr},4915 ont donné : azote humide, 32^{cc},6 ; l, 15 ; H, 732. — 0^{gr},5004 ont donné : AgBr, 0^{gr},3122. (Trouvé : C 0/0, 44.07 ; H, 3.92 ; N, 9.40 ; Br, 26.54. — Calculé pour C¹¹H¹¹N²O³Br : C 0/0, 44.14 ; H, 3.67 ; N, 9.36 ; Br, 26.75.

L'orthotoluyldiazone-3 du bromo-1-butanedione-2.3-oate de méthyle, obtenue de la même manière, fond à 139-140°.

La réaction, comme on le voit, est générale et montre que les éthers γ -bromoacétylacétiques se conduisent comme les dérivés chlorés correspondants vis-à-vis des chlorures diazoïques.

Il en est autrement des éthers acétylacétiques bromés ou chlorés en α .

L'éther α bromé nécessaire à cette étude a été obtenu par l'action directe du brome à zéro sur l'acétylacétate d'éthyle en présence de l'eau, comme l'indique Courad (1), et son identité a été vérifiée par la production du thiazol correspondant, fondant à 175°.

Aussitôt préparé, ce corps était mis en contact avec les différents chlorures diazoïques et le mélange était, pendant toute la durée de l'action, maintenu à zéro par addition de glace et agi-

(1) CONRAD. *D. ch. G.*, t. 29, p. 1042 ; 1896.

tation constante. Il se produit bien dans ces conditions des précipités jaunes, mais les corps obtenus ont une composition se rapprochant des hydrazones-3 du bromo-1-butanedione-2.3-oate d'éthyle, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'éther acétylacétique chloré α fournit les hydrazones des éthers glyoxyliques chlorés (1).

Il résulte de là que l'action des chlorures diazoïques sur les éthers acétylacétiques bromés α ou γ ne peut servir à différencier les deux séries d'éthers, tandis qu'elle s'applique fort bien à la distinction des mêmes éthers chlorés en α ou en γ .

Au cours de cette étude, j'ai pu, du reste, observer que l'éther acétylacétique bromé α est très instable. Si on laisse sa température s'élever au-dessus de zéro, on constate, au bout de quelques instants, un brusque dégagement de chaleur en même temps que l'on peut constater qu'il est transformé en éther γ bromé.

On n'a aucun intérêt, enfin, à opérer la bromuration à basse température (entre -15° et -20°), car, alors, en faisant réagir une molécule d'éther acétylacétique sur une molécule de brome, on obtient l'éther acétylacétique dibromé en γ , comme le montre la production des hydrazones correspondantes, en faisant réagir sur eux les chlorures diazoïques.

A l'appui de cette dernière réaction, je citerai la paratoluyldiazohydrazone-3 du dibromo-1-butanedione-2.3-oate d'éthyle, fondant à $102-103^{\circ}$, dont je donnerai simplement le dosage de brome.

Analyse. — $0^{\text{sr}}, 4817$ de substance ont donné : AgBr , $0^{\text{sr}}, 4012$, ce qui correspond à : Br 0/0, 39.55. — Le calcul indique pour la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{N}^2\text{O}^3\text{Br}^2$: Br 0/0, 39.43.

(Laboratoire de chimie de l'Ecole supérieure de pharmacie de Nancy.)

N° 186. — Sur les acides 2.2-diméthyl- et 2-isopropylcyclopropane carboniques ; par M. G. BLANC.

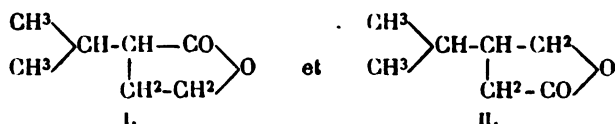
Dans un travail d'ensemble sur la synthèse de certains acides bibasiques (2), j'ai montré qu'on pouvait, en réduisant par le sodium et l'alcool les anhydrides des acides de la série succinique et glutarique, obtenir des lactones avec un rendement assez avantageux pour en faire des matières premières abordables pour des travaux subséquents. J'ai également montré que, si l'on s'adresse

(1) FAVREL. *C. R.*, t. 134, p. 1312 ; 1902.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 879.

à un acide dissymétrique, on a toujours un mélange de deux lactones provenant de la réduction de l'un ou l'autre carboxyle.

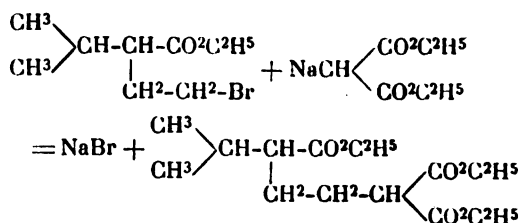
C'est ainsi, par exemple, que l'acide isopropylsuccinique conduit aux deux lactones :



Ce mélange de lactones peut être converti par l'action successive du pentabromure de phosphore et de l'alcool absolu en éthers γ ou δ bromés, selon qu'on s'adresse à une γ ou une δ lactone. Enfin, ces éthers bromés réagissent facilement avec les dérivés sodés des éthers cyanacétique, malonique ou méthylmalonique.

Toutefois, avec les éthers γ bromés, il y a une différence essentielle entre ceux qui dérivent des lactones du type (I) et ceux qui dérivent des lactones du type (II).

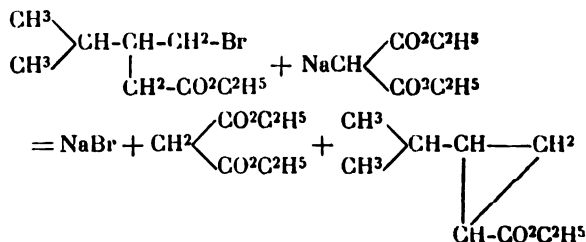
Avec les premiers, il y a condensation pure et simple



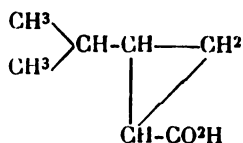
C'est ainsi qu'on réalise dans l'exemple ci-dessus la synthèse de l'acide α -isopropyladipique.

Avec les seconds, au contraire (dérivés du type II), il y a seulement élimination d'HBr avec formation d'un éther cyclopropane carbonique, ainsi qu'il va être prouvé dans ce travail.

On aura, par exemple :



1° Acide 2-isopropylcyclopropane carbonique



Le mélange des éthers γ bromés obtenus en traitant la lactone provenant de la réduction de l'anhydride isopropylsuccinique par PBr^5 et l'alcool absolu, est chauffé avec le cyanacétate d'éthyle sodé, ou bien encore avec le malonate ou le méthylmalonate sodés (1). Le fractionnement des produits formés donne, dans tous les cas, une portion abondante bouillant à 90-95° sous 10 mm. Cette portion contient encore de petites quantités d'éther γ bromé et ne donne à l'analyse aucun résultat correspondant à un corps défini. On la saponifie par la potasse alcoolique. Les acides mis en liberté (2) sont extraits par l'éther et la solution étherée, agitée avec du carbonate de soude. On remet à nouveau les acides en liberté, on les extrait à l'éther et on les distille dans le vide.

Au commencement de la distillation, et avec un mauvais vide, on constate un départ brusque d'acide carbonique (dû à la décomposition de l'acide malonique existant dans le produit). La presque totalité passe ensuite à 115-120° sous 15 mm.

L'acide 2-isopropylcyclopropane carbonique est un liquide incolore visqueux, bouillant à 115° sous 15 mm., qui possède une odeur butyrique très prononcée et très désagréable.

Trouvé : C, 65.2 ; H, 9.3. — Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 65.6 ; H, 9.4.

Il doit, très probablement, être identique à l'acide qu'Ipatieff (3) a obtenu par la condensation du bromure d'isoamylène avec le malonate d'éthyle sodé. Sa nature cyclique est démontrée en raison de son extrême stabilité vis-à-vis du permanganate à la température ordinaire. Lorsqu'on fait tomber une solution de permanganate à 4 0/0 dans le sel de sodium de l'acide isopropylcyclopropane carbonique, les premières gouttes sont instantanément décolorées, très vraisemblablement à cause de l'existence d'une trace de composés incomplets, mais ensuite la solution demeure

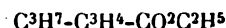
(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 133, p. 906.

(2) La solution étherée, débarrassée des acides, renferme une petite quantité de lactone.

(3) *Journ. Soc. phys. et chim. russe*, t. 34, p. 351 ; 1902.

colorée pendant très longtemps, ce qui affirme que l'acide $C^7H^{12}O^2$ est un composé saturé.

L'éther *2-isopropylcyclopropane carbonique*



est un liquide mobile incolore que l'on prépare en éthérifiant l'acide par l'alcool absolu en présence d'un peu d'acide sulfurique. Il bout à 90° sous 10 mm.

Trouvé : C, 68.9 ; H, 10.3. — Calculé pour $C^9H^{16}O^2$: C, 69.2 ; H, 10.2.

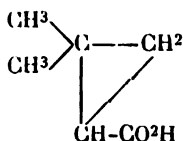
L'amide $C^3H^7.C^3H^7.CONH^2$ s'obtient en traitant l'acide à froid par la quantité calculée de trichlorure de phosphore, laissant en contact pendant une heure et versant ensuite le chlorure d'acide formé dans un grand excès d'ammoniaque. Elle se présente en tables fusibles à $166-167^\circ$ (en tube fermé ; sur le mercure, la substance se sublime bien avant de fondre), peu solubles dans l'eau et dans l'éther, plus solubles dans l'alcool.

Trouvé : C, 66.2 ; H, 10.5. — Calculé par $C^7H^{13}NO$: C, 66.1 ; H, 10.2.

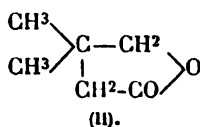
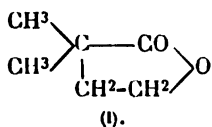
L'anilide $C^3H^7.C^3H^7.CONHC^6H^5$ s'obtient en faisant bouillir l'acide avec un excès d'aniline pendant deux heures ; après avoir repris par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on fait cristalliser le résidu dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Aiguilles blanches fusibles à 117° .

Trouvé : C, 76.6 ; H, 8.2. — Calculé pour $C^{13}H^{17}NO$: C, 76.8 ; H, 8.4.

2° Acide *2.2-diméthylcyclopropane carbonique*

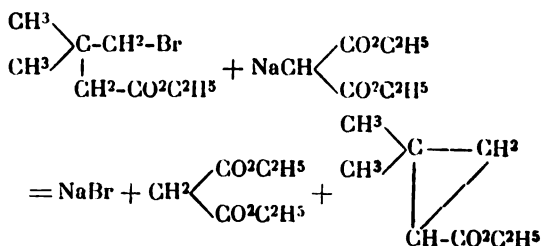


Lorsqu'on soumet à la réduction l'anhydride α,α -diméthylsuccinique, il se produit toujours un mélange des deux lactones :



La lactone (I) est prédominante (90 0/0 environ) si le réducteur employé est l'alcool et le sodium.

L'inverse a lieu, au contraire, si l'on se sert de l'amalgame de sodium en milieu acétique ou chlorhydrique. L'action successive du pentabromure de phosphore et de l'alcool absolu transforme ces lactones en éthers γ bromés (1). Enfin, si l'on chauffe ce mélange d'éthers γ bromés avec le malonate ou le cyanacétate d'éthyle sodés, il n'y a condensation qu'avec celui qui correspond au type I; l'autre perd simplement BrH en se transformant en éther *diméthylcyclopropane carbonique*



Les produits de la réaction, isolés de la manière ordinaire, donnent par fractionnement une portion bouillant vers 70-85° sous 10 mm. Elle est très peu abondante dans le cas de l'éther 3.3-diméthyl-1-bromopropène-3 carbonique; elle prédomine, au contraire, dans le cas de l'éther 2.2-diméthyl-1-bromopropène-3 carbonique,

Pour en extraire l'acide cyclique, on saponifie par la potasse alcoolique, on chasse l'alcool, on acidule fortement par l'acide chlorhydrique et l'on épuise à l'éther.

La solution étherée est agitée avec du carbonate de soude, qui dissout les acides et laisse une petite quantité de lactone qui reste dans l'éther. La solution sodique est ensuite acidifiée et épuisée de nouveau à l'éther. On distille finalement le produit dans le vide en ayant soin de chauffer au préalable assez pour provoquer la décomposition d'un peu d'acide malonique subsistant. Après fractionnement, on obtient un liquide huileux d'une odeur butyrique désagréable, bouillant à 100° sous 10 mm.

Trouvé : C, 63.5 : H, 9.1. — Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$: C, 63.2 ; H, 8.8.

Cet acide est extrêmement stable vis-à-vis du permanganate, comme son homologue, l'acide isopropylcyclopropane carbonique. La coloration du réactif persiste pendant plusieurs heures, même à la température ordinaire. Avec un acide incomplet, la décoloration est instantanée, même au-dessous de 0°.

(1) Bull. Soc. chim. (3), t. 133, p. 891 et 906.

L'amide 2.2-diméthylcyclopropane carbonique

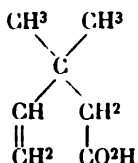
qui se prépare comme la précédente, fond en tube fermé à 177° : elle est notablement soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne.

Trouvé : C, 64.4 ; H, 9.8. — Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{ON}$: C, 63.7 ; H, 9.7.

L'éther 2.2-diméthylcyclopropane carbonique

est un liquide mobile incolore, bouillant à 90° sous 15 mm.

Trouvé : C, 67.1 ; H, 9.6. — Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2$: C, 67.6 ; H, 9.8.

3° Acide 3.3-diméthyl-1-butène-4 carbonique

Lorsqu'on condense l'éther 3.3-diméthyl-5-bromovalérique (1) avec le malonate d'éthyle ou le méthylmalonate d'éthyle solés, on obtient, à côté du produit de condensation, une portion bouillant à 90° sous 8 mm.

Lorsqu'on la soumet au même traitement que précédemment, on isole un acide huileux, bouillant à 112-115° sous 12 mm. et qui correspond à la formule $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^2$.

Trouvé : C, 65.2 ; H, 9.1. — Calculé : C, 65.6 ; H, 9.4.

Son anide, que l'on prépare par le procédé usuel, est notablement soluble dans l'eau et fond à 98°.

Trouvé : C, 66.4 ; H, 10.1. — Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{NO}$: C, 66.4 ; H, 10.2.

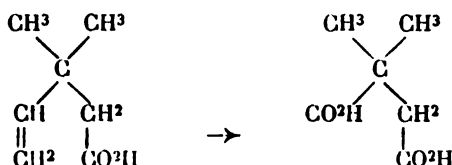
En raisonnant par analogie, on pouvait s'attendre à ce que cet acide $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^2$ fût l'acide *diméthylcyclobutane carbonique*, mais il n'en est rien.

En effet, en solution sodique, il s'oxyde instantanément et à —5° par le permanganate.

Lorsqu'on procède à l'oxydation à la température ordinaire,

(1) *C. R.*, t. 142, p. 996.

on isole facilement une quantité importante d'un acide solide, fondant à 142° et qui, par comparaison, a été trouvé identique à l'acide α,α -diméthylsuccinique :

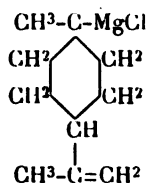
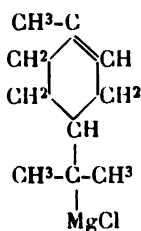
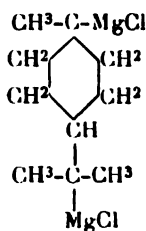


Il n'y a donc pas, dans le cas d'enlèvement d'HBr à l'éther 3.3-diméthyl- γ -bromo valérique, tendance à la formation du noyau tétraméthylénique.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

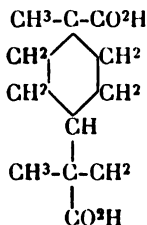
EXTRAITS DES MÉMOIRES FRANÇAIS

Sur l'acide menthane-dicarbonique-1.-8 et sur une nouvelle cétone bicyclique; Ph. BARBIER et V. GRIGNARD (*C. R.*, t. 145, p. 255; 22. 7. 1907). — Le dichlorhydrate de dipentène, en sol. étherée, réagit sur Mg en donnant un mélange de trois combinaisons organo-métalliques :



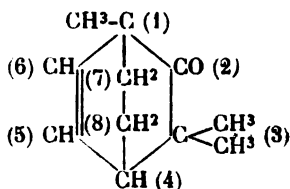
L'action de l'ac. carbonique sur ces magnésiens donne naissance à un acide bibasique et à deux acides monobasiques non saturés.

L'acide bibasique, qui doit être l'acide menthane-dicarbonique-1.8



se présente sous deux modifications. La forme *cis*, la plus abondante est une poudre microcristalline, peu sol. dans l'eau froide, f. à 192°. La forme *cis-trans*, plus soluble que la première, f. à 174-175°. Chauffé avec de l'anhyd. acétique, l'acide *cis* donne un *anhydride* qui se dépose par addition de ligroïne à sa sol. chloroformique, en glomérules blancs f. entre 145 et 148°. Distillé à la pression atmosphérique, cet anhydride perd CO^2 et H^2 et donne une *cétone* $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$. Celle-ci est un liquide légèrement coloré en jaune verdâtre, assez mobile, présentant une forte odeur camphrée. Elle bout à 93-95° sous 13 mm., $d_0 = 0.9886$, $d_{12.5}^4 = 0.9783$, $n_D = 1.49018$, R.M. = 48.48 (calc. : 48.32). Son *oxime* f. à 150-151° et bout à 138-140° sous 16 mm.

D'après son mode de formation cette *cétone* est bicyclique, sa constitution est la suivante :



Les auteurs proposent de la nommer triméthyl.-1-3-3-bicyclo-1.7-8-4-hexénone-5-2.

R. MARQUIS.

Le Gérant : PIERRE AUGER.

RAPPORT

du

COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ATOMIQUES

Pour 1907

Depuis la publication de notre dernier rapport, pour 1906, un certain nombre de mémoires importants ont été écrits sur les poids atomiques. Les déterminations qui ont été données et que nous résumons brièvement sont les suivantes :

Argent. — Dans un essai pour déterminer la cause des erreurs dans la valeur donnée par Stas pour l'azote, Guye et Tergazarian (1) ont calculé le rapport fondamental ClO^3K . Ils ont trouvé que le chlorate de potassium cristallise en entraînant comme impureté une faible quantité de chlore, quantité sensiblement constante et égale à 2.7 pour 10.000 environ. En faisant subir cette correction au nombre donné par Stas, cette valeur varie de 107.93 à 107.89. En discutant à nouveau dix rapports fondamentaux, on a obtenu, pour l'argent, des valeurs variant de 107, 871 à 107, 908 c'est-à-dire 107,89 en moyenne. Si l'on admet cette valeur, le rapport indiqué par Stas pour l'azotate d'argent, donnerait au poids atomique de l'azote une valeur en rapport avec celles qui ont été obtenues par Guye et Gray.

Azote. — Le travail de Gray (2) sur le poids atomique de cet élément que nous avons signalé dans notre rapport pour 1906 a été

(1) *C. R.* 1906, t. 143, p. 411; *Journ. chim. Phys.*, t. 4, p. 174 (article de Guye sur le besoin qu'il y aurait de faire une révision générale des poids atomiques).

(2) *Jour. Chem. Soc.*, 1905, t. 187, p. 1001.

depuis publié en entier. Ses résultats moyens sont les suivants : à partir de la densité du bioxyde d'azote, $Az = 14.006$; à partir de l'analyse du bioxyde d'azote, $Az = 14.010$; à partir de la densité de l'azote, $Az = 14.0085$, c'est-à-dire presque 14,010.

Ces résultats concordent parfaitement avec les mesures antérieures de Guye, Rayleigh et Leduc, et il est hors de doute que cette nouvelle valeur doit remplacer celle de 14.04 donnée, jusqu'ici dans nos tableaux.

Dans une note ultérieure Gray, (1) a rassemblé des valeurs semblables d'origines différentes et a discuté le rapport de Stas en vue de découvrir ses erreurs possibles. Il y a d'autres recherches de Guye (2) et de Scott (3) sur le même sujet mais elles ne sont pas décisives. Seule l'évidence que produira des expériences nouvelles pourra faire connaître la cause de ces différentes valeurs, anciennes et nouvelles du poids atomique de l'azote.

Bismuth. — Les travaux entrepris à Erlangen, sous la direction de Gutbier (4), ont été publiés sous forme de trois dissertations doctorales (5). Birckenbach, par la synthèse de l'oxyde à partir du métal, a trouvé en moyenne $Bi = 208.05$. Une série de réductions de l'oxyde a donné $Bi = 208.08$. Mehler, par le calcul du rapport $BiBr^3 : AgBr$, a trouvé $Bi = 208.05$. Par la synthèse du sulfate à partir du métal, Janssen a obtenu la valeur $Bi = 208.074$. Tous ces résultats sont concordants et sont aussi d'accord avec les données antérieures de Schneider et Löwe et une série de recherches de Marignac. Nous devons donc prendre pour poids atomique du bismuth 208.0 en chiffres ronds et la valeur 208.5 donnée jusqu'ici dans nos tableaux, est trop élevée.

Brome. — Les déterminations de Baxter (6) sont basées sur les valeurs : $Ag = 107.93$ et $Cl = 35.473$; 18 synthèses de bromure d'argent ont donné, en moyenne, $Br = 79.953$ et 13 expériences, sur la transformation de $AgBr$ en $AgCl$, ont donné $Br = 79.952$.

Cadmium. — Le mémoire de Baxter, Hines et Frevert (7) est la suite des recherches que nous avons signalées l'an dernier.

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 1173.

(2) *Ber.*, 1906, t. 39, p. 1470 ; *Jour. Chim. Phys.*, t. 3, p. 537 (mémoire complet de Guye et Bosdan sur le protoxyde d'azote).

(3) *Chem. News*, 1906, t. 93, p. 20.

(4) *Zeitschr Elektrochem.*, 1906, t. 11, p. 831.

(5) L. BIRCKENBACH, 1905 ; H. MEHLER, 1905 ; R. L. JANSSEN, 1906.

(6) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1906, t. 28, p. 1322.

(7) *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1906 ; t. 28, p. 770.

Quatre rapports ont été calculés et ont donné les résultats suivants, quand $\text{Ag} = 107,93$.

$\text{Cd Br}^2 : 2\text{Ag},$	$\text{Cd} = 112,470$
$\text{Cd Br}^2 : 2\text{AgBr},$	$\text{Cd} = 112,464$
$\text{Cd Cl}^2 : 2\text{Ag},$	$\text{Cd} = 112,471$
$\text{Cd Cl}^2 : 2\text{AgCl},$	$\text{Cd} = 112,470$

Cuivre. — Une série d'analyses et de synthèses de l'oxyde de cuivre par Murmann (1) a donné $\text{Cu} = 63,53$. Les hypothèses qu'il a faites ne semblent pas très concordantes et les résultats obtenus n'ont pas une grande valeur.

Iode. — Gallo (2) a déterminé électrolytiquement le poids atomique de l'iode, en comparant le poids d'iode libéré avec le poids d'argent déposé. Les valeurs qu'il donne varient de 126,82 à 126,98, c'est-à-dire, en moyenne, 126,89 quand $\text{Ag} = 107,93$. Ce résultat est plus en rapport avec la détermination de Stas qu'avec les mesures récentes.

Palladium. — Amberg (3) a déterminé à nouveau le poids atomique du palladium par l'analyse du chlorure de palladosamine $\text{PdAz}^3\text{H}^6\text{Cl}^3$; il obtient $\text{Pd} = 106,688$, c'est-à-dire 106,7 environ. Cinq autres analyses du même sel par Krell (4) ont donné comme moyenne $\text{Pd} = 106,694$. En faisant les calculs à nouveau avec la valeur donnée par Richards pour le chlore et en négligeant une expérience comme défectueuse, Krell a conclu que $\text{Pd} = 106,78$, valeur qui serait diminuée à nouveau en adoptant, pour l'azote, une valeur plus récente. Il n'y a pas lieu de prendre une nouvelle valeur pour cette constante avant de mieux connaître les poids atomiques fondamentaux.

Tantale. — Hinrichsen et Sahlbom (5) ont déterminé le poids atomique du tantale en transformant le métal en pentoxyde. Cinq de ces synthèses ont donné : $\text{Ta} = 180,59$ à 181,77, c'est-à-dire 181,0 en moyenne, valeur qui doit remplacer l'ancienne détermination de Marignac donnée dans nos tableaux précédents.

(1) *Monatsh. Chem.*, 27, p. 351.

(2) *Gazz. Chem. Ital.*, 1906, t. 36, p. 116.

(3) *Lieb. Annalen*, t. 341, p. 235.

(4) *Doctoral Dissertation, Erlangen*, 1906.

(5) *Ber.*, 1906, t. 39, p. 2600.

Terres rares. — On a publié pendant 1906 un assez grand nombre de travaux sur les métaux de ce groupe. Urbain (1), par le dosage de l'eau dans le sulfate de terbium, a trouvé $Tb = 159,22$ valeur qui doit remplacer l'ancienne, sujette à caution. Dans un autre mémoire Urbain (2) donne au dysprosium un poids atomique de 163,49 mais sans fournir de détails.

Feit et Przibylla (3) ont déterminé volumétriquement la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser plusieurs des oxydes de ce groupe et ils ont obtenu par ce procédé des valeurs nouvelles pour les poids atomiques des métaux étudiés. Les résultats, rapportés à un échantillon pur sont donnés ci-dessous :

Lanthane	139,17	Europium	152,66
Praséodyme.....	140,62	Gadolinium.....	157,38
Néodyme.....	144,52	Ytterbium.....	173,52
Samarium.....	150,47	Yttrium.....	89,40

Dans le *Handbuch der anorganischen Chemie* d'Abegg, Brauner a donné le résumé de toutes les déterminations de poids atomiques. Dans ceux qui se rapportent aux terres rares (4), il a cité quelques déterminations personnelles non encore publiées et que nous indiquons ici :

Praséodyme.....	140,97	Gadolinium.....	155,78
Néodyme.....	143,89	Erbium.....	167,14
Samarium.....	150,71	Ytterbium.....	173,08

Parmi ces valeurs, celle du gadolinium est trop faible, et celle du samarium est faussée par la présence d'euporium dans les corps dont il s'est servi.

En présence des données fournies par le présent rapport et de celles qui ont été indiquées dans les années précédentes, nous sommes autorisés à recommander les changements suivants dans notre tableau :

Azote.....	14,01	à la place	14,04
Bismuth	208,0	—	208,5
Tantale	181,0	—	183,0
Terbium	159,0	—	160,0

(1) *C. R.*, 1906, t. 142, p. 957.

(2) *C. R.*, 1906, t. 142, p. 785.

(3) *Zeitsch. Anorg. Chem.*, 1906, t. 50, p. 249.

(4) *Handbuch der anorganischen Chemie* v. Abegg, 1906, bd. 3, abt. 1, passim.

D'autres changements, qui paraissent nécessaires à cause des variations survenues dans les poids atomiques de l'argent et du chlore, ne peuvent être faits dès maintenant en toute sécurité. Le poids atomique de l'argent, tel qu'il est donné d'après Stas, est probablement trop élevé, mais on ne sait pas de combien, et le tableau en entier serait modifié. Si, avec Guye, nous admettons pour l'argent la valeur 107.89, en considérant les changements apportés au chlore et au brome, le poids atomique du baryum déterminé par Richards serait diminué de 0.05. Un tel changement, sans doute exagéré, n'altère en rien l'utilité des poids atomiques tels qu'ils sont adoptés, et nous ne léserons aucun intérêt si nous retardons les changements à apporter jusqu'au moment où les corrections à faire seront connues avec plus de précision. Les conclusions de Guye, bien que très sérieusement établies, ne sont pas définitives; nous ne devons ni les accepter, ni les rejeter avant d'avoir plus complètement étudié cette question.

Le poids atomique du chlore, tel qu'il est fourni par notre dernier rapport est certainement trop bas, mais il peut varier, en partie, avec le changement inconnu à apporter à celui de l'argent. Pour cette raison, et en considérant qu'une variation du poids atomique du chlore influera sur celui de nombreux éléments, nous préférons conserver les chiffres donnés et attendre des résultats plus complets. Ces résultats seront sans aucun doute fournis par des recherches que nous savons être poursuivies en ce moment, et les corrections qu'ils fourniront seront connues avant peu.

Il semble qu'on puisse accepter une nouvelle addition au tableau des poids atomiques. L'euporium, avec un poids atomique de 152, environ, semble bien être un élément défini; c'est ce qui résulte des recherches de Demarçay, Urbain, Lacombe, Eberhard, Feit et Przibylla. Son existence est reconnue dans le Handbuch d'Abegg et ses droits à une place dans notre table sont certainement aussi justifiés que ceux de l'erbium, du thulium ou du terbium. En ce qui concerne le dysprosium, il nous semble préférable de ne le faire figurer dans le tableau que lorsque la valeur de son poids atomique sera mieux connue.

En terminant, nous prions instamment tous les chimistes engagés dans l'étude des poids atomiques d'envoyer à tous les membres de notre Comité des copies de leurs travaux, afin que nous puissions les étudier avec soin. Il est certain que les travaux qui paraissent dans les principales revues sont faciles à connaître; mais ceux qui sont publiés dans les journaux des

sociétés locales ou sous forme de thèses peuvent facilement nous échapper.

M. le professeur Seubert, un membre de la première heure de notre Comité, a donné sa démission; c'est M. le professeur Ostwald qui a été appelé à lui succéder (1).

Signé : F. W. CLARKE, H. MOISSAN.
W. OSTWALD, T. E. THORPE.

(1) *Ber.* 1906, t. 39, p. 2176.

1907

Poids atomiques de la Commission internationale.

		0 = 16.			0 = 16.
Aluminium.....	Al	27,1	Néodyme.....	Nd	143,5
Antimoine.....	Sb	120,2	Néon.....	Ne	20,0
Argent.....	Ag	107,93	Nickel.....	Ni	58,7
Argon.....	A	39,9	Niobium.....	Nb	94,0
Arsenic.....	As	75,0	Or.....	Au	197,2
Azote.....	Az-N	14,01	Osmium.....	Os	191,0
Baryum.....	Ba	137,4	Oxygène.....	O	16,00
Bismuth.....	Bi	208,0	Palladium.....	Pd	106,5
Bore.....	B	11,0	Phosphore.....	P	31,0
Brome.....	Br	79,96	Platine.....	Pt	194,8
Cadmium.....	Cd	112,4	Plomb.....	Pb	206,9
Cæsium.....	Cs	132,9	Potassium.....	K	39,15
Calcium.....	Ca	40,1	Praséodyme.....	Pr	140,5
Carbone.....	C	12,00	Radium.....	Ra	225,0
Cérium.....	Ce	140,25	Rhodium.....	Rh	103,0
Chlore.....	Cl	35,45	Rubidium.....	Rb	85,5
Chrome.....	Cr	52,1	Ruthénium.....	Ru	101,7
Cobalt.....	Co	59,0	Samarium.....	Sa	150,3
Cuivre.....	Cu	63,6	Scandium.....	Sc	44,1
Erbium.....	Er	166,0	Sélénium.....	Se	79,2
Étain.....	Sn	119,0	Silicium.....	Si	28,4
Europium.....	Eu	152,0	Sodium.....	Na	23,05
Fer.....	Fe	55,9	Soufre.....	S	32,06
Fluor.....	F	19,0	Strontium.....	Sr	87,6
Gadolinium.....	Gd	156,0	Tantale.....	Ta	181,0
Gallium.....	Ga	70,0	Tellure.....	Te	127,6
Germanium.....	Ge	72,5	Terbium.....	Tb	159,2
Glucinium.....	Gl	9,1	Thallium.....	Tl	204,1
Hélium.....	He	4,0	Thorium.....	Th	232,5
Hydrogène.....	H	1,008	Thulium.....	Tm	171,0
Indium.....	In	115,0	Titane.....	Ti	48,1
Iode.....	I	126,97	Tungstène.....	Tu-W	184,0
Iridium.....	Ir	193,0	Uranium.....	U	238,5
Krypton.....	Kr	81,8	Vanadium.....	V	51,2
Lanthane.....	La	138,9	Xénon.....	X	128,0
Lithium.....	Li	7,03	Ytterbium.....	Yb	173,0
Magnésium.....	Mg	24,36	Yttrium.....	Y	89,0
Manganèse.....	Mn	55,0	Zinc.....	Zn	65,4
Mercure.....	Hg	200,0	Zirconium.....	Zr	90,6
Molybdène.....	Mo	96,0			

PRIX PROPOSÉS

PAR LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

*et pouvant être distribués à l'Assemblée générale
de la Pentecôte 1907.*

Prix du Syndicat des huiles essentielles

(Fondation PILLET).

Etude des constituants principaux des huiles essentielles, au point de vue de leur dosage et de leur préparation dans le laboratoire et dans l'industrie, (anéthol, menthol, eugénol, citral, eucalyptol, safrol, thymol, apiol, etc.)

Valeur du prix..... 500 fr.

Prix de la Pharmacie Centrale de France

(Fondation BUCHET).

Etude d'un ou de plusieurs procédés d'analyse permettant le contrôle industriel.

Valeur du prix..... 500 fr.

(Ce prix pourra être partagé).

Prix de la Chambre syndicale de la Parfumerie française.

1° Augmentation, par la sélection, le mode de culture, le choix des engrais, du rendement des plantes à essences, sans diminuer la qualité de celles-ci ;

2° Amélioration, au cours de la distillation, de la qualité des essences, soit en arrêtant la décomposition des éthers, des acétals, etc.... soit, au contraire, en favorisant leur formation ;

3° Reconnaissance de la falsification des essences et des parfums ;

4° Recherche d'un dissolvant pouvant remplacer l'alcool en parfumerie.

Le Syndicat (13, rue d'Enghien), pourra mettre des essences à la disposition des concurrents.

Valeur du prix pour l'étude de l'une ou de l'autre de ces questions :

Une médaille d'or de..... 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des produits pharmaceutiques.

Etude qui serait reconnue utile au développement de l'industrie des produits pharmaceutiques (préparation économique d'un produit, recherche de sa pureté, des fraudes dont il est l'objet, etc...)
(Secrétariat du syndicat, 24, rue d'Aumale).

Valeur du prix..... 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des corps gras.

1° Etude des procédés permettant d'arrêter les modifications que subissent les graisses, aussitôt après l'abatage des animaux, et qui peuvent influencer le goût et l'odeur des *premiers jus*, servant à la fabrication de l'oléo-margarine ;

2° Etude des procédés permettant, pendant la clarification des premiers jus, une élimination complète des impuretés en suspension, gouttelettes d'eau et membranes, celles-ci devenant, en peu de temps des centres d'altération.

Les procédés faisant l'objet de ces deux questions devront pouvoir, sans grands frais, être appliqués industriellement et ne pas soulever de critiques de la part de l'Inspection spéciale.

(Secrétariat du syndicat, 40, rue du Louvre).

Valeur du prix attaché à chacune des questions..... 250 fr.

Prix de la Chambre syndicale des grains et farines.

Etude d'un procédé simple pour déceler la présence de la farine de maïs dans le pain de froment.

(Secrétariat du syndicat, à la Bourse de Commerce).

Valeur du prix..... 200 fr.

Prix du Syndicat général des cuirs et peaux de France.

1° Caractérisation des différents extraits tannants, permettant de reconnaître les fraudes par substitution à un extrait déterminé d'un extrait d'origine différente et de qualité inférieure;

2° Etude du mécanisme qui préside à l'insolubilisation de la fibre, dans le tannage à l'huile, à l'alun, au chrome, etc...

(Secrétariat du syndicat, 10, rue de Lancry).

Valeur du prix (pour l'une ou l'autre de ces questions).. 100 fr.

Conditions générales.

Les membres étrangers à la Société peuvent concourir pour ces prix, à la condition d'envoyer leurs mémoires au moins un mois avant l'Assemblée générale à M. Béhal, 4, avenue de l'Observatoire.

Les travaux seront jugés par la commission des prix, dans laquelle siègera, avec voix délibérative, le donateur, ou le président du syndicat donateur.

D'une façon générale, les Chambres syndicales donneront, aux concurrents qui en feront la demande, les renseignements et les échantillons nécessaires à leurs travaux.

Les récompenses accordées donneront droit au titre de Lauréat de la Société Chimique de France.

LISTE DE SOUSCRIPTION

(Cinquantenaire de la Société chimique de France).

Ministères de l'Intérieur, des Affaires étrangères, du Commerce et de l'Industrie et Conseil de la Société chimique de France.....	8,100 fr.
MM. E. de Laire, industriel.....	500
Louis Roure, de la maison Roure-Bertrand, fils, Grasse.....	500
Masson, éditeur.....	500
Menier frères, industriels.....	500
de Coppet, chimiste.....	300
Caventou, membre de l'Académie de médecine..	200
Poulenc, industriels.....	200
Quennessen, industriel.....	200
Scheurer-Kestner, industriel.....	200
Schneider (Creusot), industriel.....	200
Adrian, industriel.....	100
Béhal, professeur à l'École de pharmacie (Paris).	100
Berthelot, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences.....	100
Bordas, directeur des laboratoires du ministère des Finances.....	100
Bouveault, professeur adjoint à la Faculté des sciences (Paris).....	100
Bullier, industriel.....	100
Buquet, directeur de l'École centrale des Arts et Manufactures.....	100
Cailletet, membre de l'Institut.....	100
Crafts, professeur à l'Institut technologique de Boston.....	100
A reporter.....	12,500

<i>Report</i>	12,500 fr.
Darzens, répétiteur à l'École polytechnique.....	100
de Gramont, docteur ès sciences.....	100
Delépine, professeur agrégé à l'École de pharmacie.....	100
Graebe, professeur honoraire.....	100
Granger, professeur à la manufacture de Sèvres.....	100
Guimet, industriel.....	100
Haller, professeur à la Faculté des sciences (Paris), membre de l'Institut	100
Hanriot professeur à l'École de physique et de chimie (Paris).....	100
Herran, membre bienfaiteur de la Société chimique.....	100
Jungfleisch, professeur à l'École de pharmacie (Paris)	100
Klotz, industriel.....	100
Krause, rédacteur en chef du <i>Chemiker-Zeitung</i> ..	100
Landrin, ingénieur-chimiste.....	100
Lauth, ancien président de la Société chimique..	100
Le Bel, ancien président de la Société chimique.....	100
Lemoine, membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique.....	100
Lequin, directeur de l'usine de Saint-Gobain.....	100
Lindet, professeur à l'Institut agronomique.....	100
Maquenne, professeur au Muséum, membre de l'Institut, professeur à l'École centrale des Arts et Manufactures.....	100
Max, industriel.....	100
Moissan, membre de l'Institut.....	100
Moureu, professeur agrégé à l'École de pharmacie (Paris).....	100
Pascalis, président de la Chambre syndicale des produits chimiques.....	100
Petit, trésorier de la Société chimique.....	100
Pillet, industriel.....	100
Poirrier, sénateur, industriel.....	100
Reyes, professeur à la Faculté de Buenos-Ayres..	100
Riban, professeur honoraire à la Faculté des Sciences (Paris).....	100
<i>A reporter</i>	15,300

<i>Report.</i>	15,300 fr.
Rosenstiehl, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.....	100
Sabatier, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.....	100
Tauret, ancien président de la Société chimique..	100
Troost, professeur honoraire à la Faculté des sciences, membre de l'Institut (Paris).....	100
Valeur, pharmacien des asiles de la Seine.....	100
Vignon (L.), professeur à la Faculté des sciences de Lyon.....	100
Villejean, député, pharmacien des hôpitaux.....	100
Vogt, directeur technique de la manufacture de Sèvres.....	100
Willm, professeur à la Faculté des sciences de Lille.	100
André, professeur à l'Institut agronomique.....	50
Arth, directeur de l'Institut chimique de Nancy..	50
Auger, chef de travaux à la Faculté des sciences (Paris).....	50
Bertrand (G.), chargé de cours à la Faculté des sciences (Paris).....	50
Blaise, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Nancy.....	50
Desgrez, professeur agrégé à la Faculté de médecine (Paris).....	50
Freundler, chef de travaux à la Faculté des sciences de Paris.....	50
Guntz, professeur à la Faculté des sciences de Nancy.....	50
Le Châtelier, professeur au Collège de France...	50
Nœlting, directeur de l'École de chimie de Mul- house.....	50
Pictet (A.), professeur à l'École de chimie de Genève.....	50
Barbier (Ph.), professeur à la Faculté des sciences de Lyon.....	40
Adam (P.), professeur à l'École d'Alfort.....	30
Athanasesco, professeur à la Faculté de médecine de Bucarest.....	30
Barbey, ingénieur-chimiste.....	30

A reporter..... 16,880

<i>Report</i>	16,880 fr.
Bauché, pharmacien de 1 ^{re} classe.....	30
Bouchetal de la Roche, ingénieur-chimiste.....	30
Bourgeois, répétiteur à l'École polytechnique....	30
Cazeneuve, professeur à la Faculté des sciences de Lyon	30
Charabot, professeur à l'École des hautes-études commerciales.....	30
Copaux, chef de travaux à l'École de physique et de chimie (Paris).....	30
Derrien, chef de travaux à la Faculté de médecine de Montpellier.....	30
Fèvre, industriel.....	30
Fischer (E.), professeur à l'Institut chimique de Berlin.....	30
Grignard, maître de conférences à la Faculté des sciences de Besançon.....	30
Guillet (L.), industriel	30
Guye (Ph. A.), professeur à l'École de chimie de Genève.....	30
Halphen, chimiste au Laboratoire du ministère du Commerce	30
Harries, professeur à l'Université de Kiel..	30
Hébert, chef de travaux à l'École centrale.....	30
Henry (L.), professeur à l'Université de Louvain.	30
Kling, chef de travaux à l'École de physique et de chimie (Paris).....	30
Lantz, ingénieur-chimiste.....	30
Lecoq, interne des hôpitaux, pharmacien de 1 ^{re} classe.....	30
Lerat, professeur suppléant à la Faculté de méde- cine de Tours.....	30
Maillard (L. C.), professeur agrégé à la Faculté de médecine (Paris).....	30
March, chef de section au laboratoire d'essais du conservatoire des Arts et Métiers.....	30
Marie, préparateur à la Faculté des sciences de Paris.....	30
Marquis, préparateur à la Faculté des sciences de Paris.....	30

A reporter..... 17,600

<i>Report</i>	17,600 fr.
Nachbaur, ingénieur-chimiste.....	30
Nomblot, préparateur à la Faculté des sciences de Paris.....	30
Olivier (L.), directeur de la Revue générale des Sciences.....	30
Pellerin, industriel.....	30
Poli, pharmacien à Ajaccio.....	30
Prud'homme, industriel.....	30
Prunier, pharmacien de 1 ^{re} classe.....	30
Rasetti, pharmacien de 1 ^{re} classe.....	30
Rémont, ingénieur-chimiste.....	30
Sassu, ingénieur-chimiste.....	30
Sommelet, pharmacien des hôpitaux.....	30
Virolleaud, ingénieur-chimiste.....	30
Wahl, maître de conférences à l'Institut chimique de Lille.....	30
Weisweiler, ingénieur-chimiste.....	30
Denigès, professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux.....	20
Duval (H.), préparateur à la Faculté des sciences de Paris.....	20
Gayon, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux.....	20
Barthe, professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux.....	10
Blanc (G.), docteur ès sciences.....	10
Brindejonc, ingénieur-chimiste.....	10
Cavalier, professeur à la Faculté des sciences de Rennes.....	10
Ohaumiel, docteur en pharmacie.....	10
Chesneau, professeur à l'École des mines.....	10
Combes (A.), pharmacien.....	10
Coutourieux, ingénieur-chimiste.....	10
d'Aguiar, ingénieur-chimiste.....	10
Daubrée, ingénieur-chimiste.....	10
de Rey-Pailhade, ingénieur-chimiste.....	10
Duchemin, ingénieur-chimiste.....	10
Ducru, contrôleur de l'Administration de l'armée.	10
Flavitzky, professeur à l'Université de Kazan....	10

A reporter..... 18,220

<i>Report</i>	18,220 fr.
Franchimont, professeur à l'Université de Leyde.	10
Frossard, ingénieur-chimiste	10
Frutiger, ingénieur-chimiste	10
Gobert, pharmacien de 1 ^{re} classe.....	10
Griffiths, professeur de chimie et de pharmacie à Londres.....	10
Groffier, docteur ès sciences à Liège.....	10
Job, maître de conférences à Toulouse.....	10
Kraus, ingénieur-chimiste.....	10
Laloue, ingénieur-chimiste.....	10
Lejeune, directeur des Brasseries de l'Atlantique à Lyon.....	10
Maranne, pharmacien de 1 ^{re} classe.....	10
Matthez, ingénieur-chimiste.....	10
Mermet, chef de laboratoire à l'École centrale....	10
Mirocourt, ingénieur-chimiste.....	10
Moulin, pharmacien de 1 ^{re} classe.....	10
Mounet, ingénieur-chimiste.....	10
Périno, ingénieur-chimiste.....	10
Porcher, professeur à l'École vétérinaire de Lyon.	10
Pouilh, pharmacien de 1 ^{re} classe	10
Recoura, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble	10
Reychler, professeur à l'Université de Bruxelles..	10
Scheurer (A.), industriel.....	10
Séverin, professeur au Lycée de Jassy.....	10
Seyewetz, chef de travaux à l'École de chimie industrielle de Lyon.....	10
Spring, professeur à Liège.....	10
Thomas, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.....	10
Trimbach, ingénieur-chimiste.....	10
Urbain, chargé de cours à la Faculté des sciences de Paris.....	10
Chabrié, chargé de cours à la Faculté des sciences de Paris, sous-directeur de l'Institut de chimie appliquée, professeur à l'École des Hautes-études commerciales, membre de la Société de biologie.	5
TOTAL	18,535

LISTE DE SOUSCRIPTION

(Cinquantenaire de la Société chimique de France).

Deuxième liste de souscription.

MM. Le Prince Roland Bonaparte.....	1,000 fr.
Péchinot, industriel.....	500
Buchet, directeur de la Pharmacie Centrale.....	250
Chenal, industriel.....	200
A. Gautier, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de Médecine (Paris).....	200
De Clermont.....	100
Faure, pharmacien.....	100
Lecoq de Bois-Baudran, membre de l'Institut....	100
Richard.....	100
Richet (Ch.), professeur à l'Ecole de Médecine...	100
Robin.....	100
Scheurer-Kestner, industriel.....	100
Allain-le-Canu.....	50
Engel, professeur à l'Ecole Centrale.....	50
Schlvesing (Th.), membre de l'Institut, directeur de la Manufacture nationale des Tabacs.....	50
Barbieri, préparateur à la Faculté de Médecine..	30
Berlemont, industriel.....	30
Boudouard, préparateur au Collège de France...	30
Bougault, pharmacien des Hôpitaux.....	30
Charon, chef de travaux à la Faculté des Sciences de Paris.....	30

A reporter..... 3,150

<i>Report</i>	3,150 fr.
Donard, ingénieur-chimiste.....	30
Fourneau	30
Gascard.....	30
Holleman (D ^r A.).....	30
Lambling, professeur à la Faculté de Médecine de Lille.....	30
Lebeau, chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris.....	30
Léger, pharmacien en chef de l'Hôpital Beaujon.	30
Livache, ingénieur civil.....	30
Monneyrat, chimiste.....	30
Riche, ingénieur-chimiste.....	30
Rouquet, pharmacien.....	30
Schlumberger.....	30
Silz, secrétaire de l'Association des Chimistes de sucrierie et distillerie.....	30
Tassilly, agrégé à l'Ecole de Pharmacie.....	30
Tiffeneau, pharmacien des Hôpitaux.....	30
Vallée, sous-chef de Travaux à l'Ecole de Physi- que et de Chimie.....	30
Vigouroux, professeur à la Faculté de Bordeaux.	30
Riche, ancien directeur de la Monnaie.....	25
Buisine, directeur de l'Institut chimique de Lille.	20
Von Romburgh.....	20
Berthe.....	10
Biais.....	10
Carré.....	10
Chuit.....	10
Corvisy.....	10
Crémieux	10
Demolon.....	10
Gill.....	10
Groffier.....	10
Guyot	10
Hinrichs	10
Jouvin.....	10
Juillard.....	10
Müller.....	10
Pemlmyger	10

A reporter..... 3,875

<i>Report</i>	3,875 fr
Rengade.....	10
Reverdin.....	10
Rossel.....	10
Senderens.....	10
Vèzes.....	10
Total.....	3,925
Total de la 1 ^{re} souscription...	18,335
Totaux.....	22,260

LISTE DES MEMBRES
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMPOSITION DES COMMISSIONS

Le Président et le Secrétaire général font partie, de droit, de toutes les commissions

Commission d'impression.

MM. ANDRÉ, BERTRAND, HANRIOT et LINDET.

Commission des finances.

MM. FREUNDLER, MEUNIER et MOUREU.

Commission des prix.

MM. MAQUENNE, LINDET, HAMONET, HALLER et HANRIOT.

Commission de la bibliothèque et des archives.

MM. AUGER, DESGREZ et HANRIOT.

Commission de revision des statuts.

MM. HANRIOT, A. GAUTIER, DELÉPINE et VERNEUIL.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

POUR L'ANNÉE 1907

Président d'honneur :

M. M. BERTHELOT

Président :

M. BOUVEAULT

Vice-Présidents :

**MM. PASCALIS.
HANRIOT.**

M. FREUNDLER.

Secrétaire-Général :

M. BÉHAL,

Vice-Secrétaire :

M. BERTRAND (G.).

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

**MM. GAUTIER.
MOUREU.
HÉBERT.
DE LAIRE.
LE BEL.
HALLER.**

**MM. VALEUR.
DUPONT (J.).
ANDRÉ.
MAQUENNE.
DELÉPINE.**

Membres du Conseil non résidents :

MM. SCHEURER (A.), de FORCRAND, ART, BARBIER

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

(1907)

Siège de la Société: Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		fr.
1838.	Silva (R. D.) , a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1894.	Rigout , docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1,200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 40 de l'Exposition universelle de 1889.	8,000
1880.	Solvay et C^{ie} , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	Solvay et C^{ie} , à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1890.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	Perret (Michel) , administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5,000
1894.	Engel (Alfred) , à Mulhouse (Alsace).	5,000
1880.	Menier , manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé)	5,000
1894.	Menier , à Paris.	2,000
1880.	Poirrier , sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5,600
1894.	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis	5,000
1894.	Scheurer-Kestner , sénateur, à Paris.	5,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Thann (Alsace) . . .	2,000
1894.	Scheurer-Lauth et C^{ie} , à Thann (Alsace).	2,000
1894.	Scheurer (Albert) , à Thann (Alsace).	1,000
1894.	Scheurer (Oscar) , à Thann (Alsace).	500

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, les noms des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.	fr.
1894. Kestner et C ^{ie} , à Giromagny (Territoire de Belfort). . . .	1,000
1894. Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille). . . .	3,000
1880. Kuhlmann (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé). . . .	1,000
1894. Gillet et fils, à Lyon.	3,000
1894. Laire (G. de), à Paris.	3,000
1894. Adrian et C ^{ie} , à Paris.	2,000
1894. Banque de France, à Paris.	2,000
1894. Blanchisserie de Thaon (Vosges).	2,000
1894. Chiris (Léon), sénateur, à Paris.	2,000
1880. Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Haussmann.	2,000
Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucauld.	2,000
1894. Compagnie générale des produits chimiques du Midi, à Marseille.	2,000
1894. Coppet (de), à Nice.	2,000
1894. Établissement Malétra, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure). . . .	2,000
1894. Favre (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	2,000
1894. Fabrique de produits chimiques de Dieuze (Alsace-Lor- raine).	2,000
1894. Klotz (Victor).	2,000
1894. Manufacture lyonnaise de matières colorantes, à Lyon.	2,000
1880. Pechiney et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard).	1,000
1894. Pechiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	2,000
1894. Pechiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	500
1881. Rigaud et Chapoteau, 8, rue Vivienne.	1,000
1894. Rigaud (de la maison R. et Chap.), à Paris.	2,000
1894. Schaeffer et C ^{ie} à Pfaltz (Alsace).	2,000
1881. Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace). . . .	1,000
1894. Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace). . . .	2,000
1889. Alvergniat, décédé.	1,000
1880. Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher.	1,000
1894. Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition de Chicago.	1,520
1894-1907. Herran, 36, avenue Henri-Martin, Paris.	6,500
1894. Blin et Blin, à Elbeuf.	1,000
1880. Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 5, à Paris.	1,000
1894. Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894. Coignet et C ^{ie} , à Lyon.	1,000
1894. Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, à Paris. . . .	1,000
1894. Compagnie générale du gaz, à Paris.	1,000
1880. Compagnie des salins du Midi, 94, rue de la Victoire. . . .	1,000
1894. Couvreur frères, à Paris.	1,000
1880. Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont.	1,000
1894. Deschamps frères, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse).	1,000
1880. Desmazures (Camillo), manufacturier, à Paris (décédé). . . .	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Desmasures (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris.	1,000
1894.	Desmoutis, Lemaire et C^{ie}, à Paris.	1,000
1894.	Doix Mulaton et Woef, à Lyon.	1,000
1880.	Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1880.	Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins.	1,000
1887.	Fontaine, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris.	1,000
1894.	Fumouse, à Paris.	1,000
1894.	Garnier et C^{ie}, à Lyon.	1,000
1880.	Gibert, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher. . .	1,000
1880.	Grenet, de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty. .	1,000
1894.	Gros, Roman et C^{ie}, à Visserling (Alsace).	1,000
1880.	Guimet, manufacturier, à Neuville-sur-Saône (Rhône). . .	1,000
1880.	Gansburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris. . .	1,000
1880.	Hachette, libraire-éditeur (décédé).	1,000
1894.	Hébré et Girault, à Paris.	1,000
1881.	Hentsch, Latscher et C^{ie}, banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin.	1,500
1892.	Holtzer (Marcel), aciéristes d'Unieux (Nièvre).	1,000
1894.	Koechlin frères, à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Lambiotte (Georges), à Prémery (Nièvre).	1,000
1894.	Le Bel (Achille).	1,000
1894.	Levainville et C^{ie}, à Paris.	1,000
1894.	Marchéville-Daguin et C^{ie}, à Paris.	1,000
1880.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Mante, Legré et C^{ie}, à Marseille.	1,000
1894.	Max frères, à Paris.	1,000
1894.	Mines de Bouxwiller, à Laneuveville-devant-Nancy. . . .	1,000
1894.	Origet et Destreicher, à Paris.	1,000
1894.	Pharmacie Centrale de France, à Paris.	1,000
1895.	Petit (A.), trésorier de la Société chimique, à Paris. . . .	1,000
1894.	Périer-Lefranc, à Paris.	1,000
1894.	Pilon frères et Buffet, à Nantes.	1,000
1887.	Poulenc frères, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Poulenc frères, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Raffinerie Say, à Paris.	1,000
1894.	Renard, Corron, Bonnet et C^{ie}, teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon.	1,000
1894.	Schlumberger (Théodore), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis, à Paris.	1,000
1894.	Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche (Nord).	1,000
1894.	Steiner (Charles), à Ribeauvillé (Alsace).	1,000
1875.	Suilliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie. . . .	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Suilliot (H.), 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1,000
1894.	Usines de produits chimiques de Hautmont (Nord).	1,000
1894.	Weiss Fries, à Kingersheim (Alsace).	1,000
1894.	Brasserie de Tantonville.	500
1894.	Lesieur, Desmarais frères, 42, rue des Mathurins, Paris.	500
1894.	Deutsch (les fils de A.).	500
1894.	Fenaille et Despeaux, à Paris.	500
1894.	Grands Moulins de Corbeil.	500
1894.	Guichard, sénateur, à Paris.	500
1894.	Lacroix et C ^e (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord).	500
1894.	Linot (P.), à Paris.	500
1894.	Marnas (J.-A.), à Thurins (Rhône).	500
1894.	Marquet, à Paris.	500
1894.	Société Lestagne, à Marseille.	500
1894.	Borax Company, à Maisons-Laffitte.	500
1895.	Duclos, frères, fabricants de produits chimiques, à Marseille.	500
1894.	Prince (Amédée), à Paris.	200
1894.	Tancrède, à Paris.	200
1894.	Bardot, à Paris.	100
1894.	Berthier, à Paris.	100
1894.	Stamm, chimiste, à Wesserling (Alsace).	100

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

Date de l'admission.	
1873.	Ador (Émile), 53, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1881.	André (Gustave), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 140 boulevard Raspail, Paris (6 ^e) (*).
1883.	Arata (le Dr Pedro N.), directeur de la oficina química y profesor de química à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2281 rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1884.	Arth (G.), professeur à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1860.	Bardy, 32, rue du Général-Foy, Paris (8 ^e).
1883.	Baubigny, répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, rue Legoff, Paris (5 ^e).
1886.	Béhal (A.), professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie, secrétaire général de la Société, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6 ^e).
1893.	Bellegou (Dr Guillaume), licencié ès sciences, pharmacien supérieur, 3, boulevard Victor-Hugo, à Montpellier (Hérault).
1886.	Bert de Lamarre, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1859.	Berthelot, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris (6 ^e).

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

(*) Le chiffre placé à la droite de l'adresse indique l'arrondissement.

Date
de
l'admission.

1866. **Bolton** (H. Carrington), Cosmos Club, Washington, D. C. (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1868. **Boucardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1879. **Bourgeois** (Léon), Dr ès sciences, répétiteur à l'École polytechnique, 1, boulevard Henri IV, Paris (4°).
1858. **Caventou** (Eugène), membre et ancien Président de l'Académie de médecine, 60, rue de Londres, Paris (8°).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), membre de l'Institut, 174, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1878. **Colby** (Ch. de), School of Mines, Columbia College East, 49th Street cor the Avenue, à New-York (U. S. A.).
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris (5°).
1904. **Conduché**, 14, quai des Célestins, Paris (4°).
1871. **Coppet** (de), villa de Coppet, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris (6°).
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université, 2, rue des Joyeuses-Entrées, à Louvain (Belgique).
1898. **Dudley** (Ch.-B.), chimiste, the Pennsylvania Railroad Company Drawer, 334, Altoona (U. S. A.).
1867. **Dupré** (Anatole), 36, rue d'Ulm, Paris (5°).
1903. **Dominguez** (Ivan A.), Director del Museo de Farmacologia, Facultad de Medicina, 2182, Cordeba, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1890. **Etaix**, chef des travaux pratiques de chimie à la Faculté des sciences, 11, rue Lacépède, Paris (5°).
1902. **Fabre** (Ch.), professeur à la Faculté des sciences, 18, rue Fermat, à Toulouse (Haute-Garonne).
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris (7°).
1893. **Ferrand** (Lucien), 68, rue Ampère, Paris (17°).
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 33, boulevard Saint-Hilaire, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, directeur de la station agronomique, 7, rue Duffour Dubergier, à Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), 222, Walnut Street, Philadelphnie (États-Unis).
1884. **Gernex** (D.), membre de l'Institut et maître de conférences honoraire à l'École normale supérieure, 80, rue d'Assas, Paris (6°).
1879. **Girard** (Ch.), direct. du Laboratoire municipal, 2, r. de la Cité, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), ancien professeur à l'Institut catholique.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 3, rue Fernault, à Bourges (Cher).
1883. **Gramont** (A. de), docteur ès sciences physiques, au Vignal, à Pau. (Basses-Pyrénées), et 179, rue de l'Université, Paris (7°).
1877. **Grawitz** (Sam.), 6, rue du Bac, à Charenton-le-Pont (Seine).

Date
de
l'admission.

1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
 1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 852, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).
 1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris (2^e).
 1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris (17^e).
 1893. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyères (Seine).
 1862. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 18, rue Laffitte, Paris (9^e).
 1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
 1876. **Haller**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 10, rue Vauquelin, Paris (5^e).
 1887. **Hallopeau** (L.-A.), 4, cité de Varenne (51, rue de Varenne), Paris (7^e).
 1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6^e).
 1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
 1904. **Hinrichs** (Prof. Carl. C) Ph. C., Analytical and consulting Chemist, 4.103 Shenandoah, Ave, Saint-Louis Mo. (U. S. A.).
 1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris (11^e).
 1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
 1850. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 74, rue du Cherche-Midi, Paris (6^e).
 1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
 1895. **Laire** (Ed. de), 47, quasi des Moulineaux à Issy-sur-Seine.
 1869. **Lalande** (F. de), 183, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e).
 1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris (6^e).
 1869. **Le Bel** (Achille), 250, rue Saint-Jacques, Paris (5^e).
 1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, 113, rue de Longchamp, Paris (16^e).
 1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
 1885. **Martin** (Louis de), au château de Montrebech, par Lezignan (Aude).
 1870. **Micé**, recteur honoraire, professeur honoraire de l'Université, 8, rue du Champ-de-Mars, à Bordeaux (Gironde).
 1887. **Michel** (Léopold), maître de conférences à la Faculté des sciences, 54, boulevard Maillot, Neuilly (Seine).
 1880. **Morley** (Dr H.-Forster), 5, Lyndhurst Road Hampstead, à Londres. N. W. (Angleterre).
 1901. **Morant** (Barthélemy), préparateur à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences, 267, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
 1886. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
 1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
 1879. **Norton** (Dr Thomas-Herbert), C^o the John Crerar Library, Chicago. Ill. (U. S. A.).
 1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris (8^e).
 1860. **Petit** (A.), trésorier de la Société chimique, 8, rue Favart, Paris (2^e).
 1874. **Poorter** (E. de), chimiste, 4, rue des Moineaux, à Gand (Belgique).

Date
de
l'admission.

1886. **Quiroga** (Athanasio), professeur à l'Université Calle Montevideo, 1081, à Buenos-Aires (République Argentine).
 1878. **Rémont** (Albert), 91, avenue Niel, Paris (17°).
 1891. **Reverdy** (G.), à Machecoul (Loire-Inférieure).
 1889. **Richards** (Edgar), 16, Lafayette Square, Washington, D. C. (États-Unis).
 1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris (7°).
 1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 53, boulevard de Courcelles, Paris (8°).
 1879. **Sabatier** (Paul), correspondant de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté des sciences, 11, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).
 1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris (1°).
 1899. **Tanret** (Georges), 14, rue d'Alger, Paris (1°).
 1887. **Viard** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 7, place Saint-Sulpice Paris (6°).
 1874. **Vignon** (Léo), professeur à l'Université de Lyon (Rhône).
 1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris (5°).
 1876. **Waller** (Dr Elwyn-Ph.), 7, Franklin Place, Morristown, New Jersey (États-Unis).
 1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
 1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur.

MEMBRES RÉSIDENTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris (7°).
 1904. **Adler** (Joseph), pharmacien de 3^e classe, 1, rue de la Grange-Batelière, Paris (8°).
 1899. **Adnet**, constructeur d'appareils pour les sciences, 23, rue Vauquelin, Paris (5°).
 1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris (3°).
 1883. **Allain Le Canu** (Jules), 36, quai de Béthune, Paris (4°).
 1904. **Allard**, pharmacien, 36, rue des Martyrs, Paris (9°).
 1906. **Alleaume** (Albert), chimiste diplômé de la Faculté des sciences, 2, rue d'Assas, Paris (6°).
 1901. **Ancel** (Louis), ingénieur des Arts et Manufactures, 23, avenue Raphaël, Paris (16°).
 1904. **André** (Emile), interne à la Maternité, 89, boulevard de Port-Royal, Paris (14°).
 1907. **André** (Louis), pharmacien, rue Valentin Haüy (Paris).
 1888. **Armengaud aîné**, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris (2°).
 1897. **Armingeat** (Pierre), 10 bis, rue Piccini, Paris (18°).
 1888. **Auger** (V.), 25, rue Humboldt, Paris (14°).

Date
de
l'admission.

1908. **Barbieri** (D^r), 5, rue Chomel, Paris (7^e).
 1903. **Barillet** (C.-L.), 89, rue de Turbigo, Paris (3^e).
 1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris (15^e).
 1903. **Bauché** (Joseph), pharmacien de 1^{re} classe, 39, rue Vaneau, Paris (7^e).
 1889. **Beoquet** (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
 1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris (5^e).
 1902. **Béranger** (Lucien), 6, rue de Lesdiguières, Paris (4^e).
 1903. **Berger**, 5, rue Claude-Bernard, Paris (5^e).
 1907. **Beldeyron**, pharmacien, 18, rue d'Angoulême, Paris (11^e).
 1884. **Berlemont** (C.), constructeur d'appareils de chimie, 11, rue Cujas, Paris (5^e).
 1886. **Bernard**, ingénieur-chimiste, 86, rue d'Amsterdam, Paris (8^e).
 1905. **Bernard** (J.-P.-Lucien), 3, rue Jacob, Paris (6^e).
 1898. **Berthe**, pharmacien, 71, rue Saint-Antoine, Paris (4^e).
 1900. **Berthelot** (Daniel), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 3, rue Mazarine, Paris (6^e).
 1891. **Bertrand** (Gabriel), chef de service à l'Institut Pasteur, chargé du cours de chimie biologique à l'Institut Pasteur, 24, rue Dutot, Paris (15^e).
 1901. **Besson**, ingénieur des Arts et Manufactures, 44, rue des Ecoles, Paris (5^e).
 1874. **Bidet** (André), 96, boulevard Saint-Germain, Paris (5^e).
 1899. **Bidet** (Félix), 13, rue de Médicis, Paris (5^e).
 1904. **Billon** (Jean), chimiste diplômé de la Faculté des Sciences, 11, rue Cassette, Paris (6^e).
 1899. **Binet du Jassonneix** (Armand), 9, rue Couche, Paris (14^e).
 1899. **Blanchard**, pharmacien, 89, rue de Vanves, Paris (14^e).
 1898. **Blanc** (G.), 2, rue Nicolas-Charlet, Paris (15^e).
 1892. **Blondel**, 286, boulevard Raspail, Paris (14^e).
 1905. **Bonaparte** (S. A. le Prince Roland), membre de l'Institut, 10, avenue d'Iéna, Paris (16^e).
 1897. **Bordé** (Paul), ingénieur-opticien, 29, boulevard Haussmann, Paris (9^e).
 1896. **Boudouard** (Octave), préparateur du cours de chimie minérale au Collège de France, 87, rue Monge, Paris (5^e).
 1899. **Bougault**, pharmacien de l'hôpital Trousseau, rue Michel-Bizot, Paris (19^e).
 1906. **Bourdier** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, 23, rue Berthollet, Paris (5^e).
 1885. **Bouveault**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 97, rue Monge, Paris (5^e).
 1906. **Brachin** (C.), docteur en pharmacie, 22, rue de Reuilly, à Rosny-s-Bois (Seine).
 1877. **Bréal** (Émile), 71, rue de Buffon, Paris (5^e).
 1901. **Brenans**, pharmacien, 1, place Montrouge, Paris (14^e).
 1904. **Breteau**, pharmacien major, 276, boulevard Raspail, Paris (14^e).
 1894. **Brissemoret**, chef de laboratoire à l'Académie de médecine, 58, rue La Fontaine, Paris (16^e).
 1894. **Brissonnet**, licencié es sciences, pharmacien de 1^{re} classe, 10, rue de la Tour, Paris (16^e).

Date
de
l'admission.

1892. **Brochet**, préparateur à l'Ecole de physique et de chimie, 30, avenue des Gobelins, Paris (13°).
1902. **Brunel**, préparateur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris (3°).
1894. **Buchet**, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris (4°).
1896. **Bugnot**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 34, rue de la Ville-L'Évêque, Paris (8°).
1896. **Bullier (L.-M.)**, ingénieur chimiste, administrateur de la Société des carbures métalliques, 64, rue Gay-Lussac, Paris (5°).
1899. **Caffin**, 9, rue Lagrange, Paris (5°).
1890. **Cambier**, 64, rue Gay-Lussac, Paris (5°).
1888. **Carez (Henri)**, 157, boulevard Haussmann, Paris (8°).
1873. **Carnot**, membre de l'Institut, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris (6°).
1896. **Carrion**, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, Paris (12°).
1874. **Cazeneuve (D^r Paul)**, 17, rue Duroc, Paris (7°).
1896. **Chabaud (Victor)**, constructeur d'instruments de précision, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6°).
1905. **Chamagne (Georges)**, Etablissement Byla Jeune, à Gentilly (Seine).
1896. **Charabot (E.)**, docteur ès sciences, 3, rue Jadin, Plaine Monceau, Paris (17°).
1893. **Charon**, 19, rue du Sommerard, Paris (5°).
1904. **Charpentier**, Etablissement Poulenc frères, 31, rue Parmentier, à Ivry (Seine).
1888. **Chassevant (Allyre)**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 7, rue Magellan, Paris (8°).
1888. **Chastaing (P.)**, professeur agrégé à l'École de pharmacie, à Vaux-sur-Blaise (Haute-Marne).
1896. **Chenal**, 22, rue de la Sorbonne, Paris (5°).
1898. **Chesneau (Gabriel)**, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des mines, 18, rue des Pyramides, Paris (1^{re}).
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue Falguière, Paris (15°).
1863. **Christoffe**, 56, rue de Bondy, Paris (10°).
1903. **Clausmann (Paul)**, préparateur au laboratoire de M. Gautier, Faculté de Médecine, 46, rue Vavin, Paris (6°).
1858. **Clermont (Ph. de)**, 38, rue du Luxembourg, Paris (6°).
1900. **Coffinier (Charles)**, à Presles (Seine-et-Oise).
1879. **Colson (Albert)**, examinateur à l'École Polytechnique, 47, rue de Vaugirard, Paris (6°).
1886. **Combes (Charles)**, 29, avenue Rapp, Paris (7°).
1897. **Copaux (Hippolyte)**, chef des travaux pratiques d'analyses à l'Ecole de physique et de chimie industrielles, 58, boulevard Saint-Marcel, Paris (13°).
1897. **Cordier (P.-L.)**, pharmacien, 27, rue de la Villette, Paris (19°).
1894. **Cornetto**, pharmacien, 157, rue Nationale, Paris (13°).
1897. **Corriez**, pharmacien, 294, rue de Belleville, Paris (20°).
1900. **Coste**, préparateur à la Faculté des sciences, 5, avenue de Paris, à Thiais (Seine).

Date
de
l'admission.

1902. **Cousin**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 47, rue du Faubourg Saint-Jacques.
1897. **Couturioux** (Charles), pharmacien, 3, rue Washington, Paris (8°).
1897. **Croulard** (Georges), 70, rue Saint-Maur, Paris (11°).
1884. **Darzens** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 22, avenue Ledru-Rollin, Paris (12°).
1884. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris (2°).
1897. **Debierne**, 51, quai de la Tourelle, Paris (5°).
1896. **Defacqz**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, Paris (6°).
1874. **Delachanal**, 88, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5°).
1898. **Delange**, 197, avenue du Maine, Paris (14°).
1894. **Delépine**, pharmacien de l'hôpital Bretonneau, 111, rue Broca, Paris (13°).
1891. **Demont**, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret (Seine).
1901. **Desmots** (Henri), pharmacien, 65, rue d'Angoulême, Paris (11°).
1891. **Desgrez**, professeur agrégé à la Faculté de Médecine, 78, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1878. **Diets** (Henri), 173, rue de Charenton, Paris (12°).
1898. **Dimitri** (Georges), chef-adjoint du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 5, rue Victor-Considérant, Paris (14°).
1903. **Dinesmann** (Adolphe), chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Paris, 32, rue du Marché, à Neuilly-sur-Seine.
1888. **Ditte**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 27, quai de la Tournelle, Paris (5°).
1904. **Droz** (Maurice), 99, rue de Flandre Paris (9°).
1905. **Dubrisay** (René), ingénieur des manufactures de l'État, 3, rue Jacob, Paris (6°).
1905. **Duchemin** (R.-P.), 6, rue Chanoinesse, Paris (4°).
1902. **Duclaux** (Jacques), docteur ès-sciences à l'Institut Pasteur, 24, rue Dutot, Paris (15°).
1897. **Dufau**, 55, rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1897. **Duffourc**, pharmacien de 1^{re} classe, 19 rue Drouot, Paris (8°).
1906. **Dujardin**, constructeur d'instruments de précision, 24, rue Pavée, Paris (4°).
1901. **Dumesnil** (Ernest), pharmacien 24, rue du Pont-Louis-Philippe, Paris (4°).
1896. **Dupont** (François), ingénieur chimiste, 96, rue d'Hauteville, Paris (10°).
1892. **Dupont** (Justin), 11, rue Gounod, Paris (7°).
1897. **Duval**, licencié ès sciences, 28, rue d'Assas, Paris (6°).
1879. **Engel**, professeur à l'École centrale, à Châtillon-sous-Bagneux.
1875. **Etard** (A.), examinateur à l'École Polytechnique, 14, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1907. **Etienne**, professeur de chimie à l'École Nationale des Mines, 27, avenue du Bel-Air, Paris (12°).

Date
de
l'admission.

1880. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris (13°).
1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris (20°).
1901. **Faure**, pharmacien, 26, rue des Petits-Champs, Paris (2°).
1880. **Fernbach** (Aug.), 8, square du Croisic, Paris (15°).
1898. **Ferré**, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris (2°).
1906. **Fiore** (André), chimiste aux Etablissements Poulenc, 139, boulevard Sadi-Carnot, à Issy-s-Seine.
1895. **Fourneau** (Ernest), 35, rue de Bellechasse, Paris (7°).
1905. **François**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, 16, rue Boissonnade, Paris (14°).
1902. **Frémont** (Jean), 9, rue Freycinet, Paris (16°).
1905. **Frenkel** (Michel), docteur ès-sciences, chimiste, 12, rue de l'Université, Paris (7°).
1892. **Freundler**, docteur ès sciences, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, 6, place Denfert-Rochereau, Paris (14°).
1904. **Gallois** (Ch.), pharmacien de 1^{re} classe, 9, rue de la Perle, Paris (3°).
1890. **Garnier** (Charles), pharmacien, 16, rue Royale, Paris (8°).
1904. **Gasnier** (Maxime), chimiste diplômé de la Faculté des Sciences, 3, passage Dulac, Paris (4°).
1891. **Gasselin**, pharmacien en chef de l'Hôpital Tenon, 4, rue de Chine, Paris (20°).
1905. **Gaudechon** (H.), chef des Travaux à la Station de chimie végétale de Meudon, 67, rue du Cardinal Lemoine, Paris (5°).
1868. **Gautier** (Arm.), membre de l'Institut, 9, place des Vosges, Paris (4°).
1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris (15°).
1901. **Girard** (Pierre), pharmacien de 1^{re} classe, 50, rue des Lombards, Paris (1^{re}°).
1884. **Giraud** (H.), chef du Laboratoire de la Compagnie des chemins de fer de l'Est, 23, rue du Grand-Prisuré, Paris (11°).
1904. **Glaive** (Maurice), directeur de l'Usine pour le traitement des Quinquinas, 31, rue du Port, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris (17°).
1904. **Godchot** (Marcel), ingénieur chimiste, préparateur particulier de chimie organique à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).
1898. **Gorges**, pharmacien, 72, boulevard de Strasbourg, Paris (10°).
1903. **Goupil** (Émile-Paul), préparateur à la Faculté de médecine, 77, rue Dareau, Paris (14°).
1892. **Granger** (A.), professeur à l'École d'application de la Manufacture de Sèvres, 88, avenue des Ternes, Paris (17°).
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 47, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris (14°).
1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 48, rue Gay-Lussac, Paris (5°).
1900. **Griveau** (René), chef adjoint des travaux chimiques à l'École centrale des arts et manufactures, 5, impasse Royer-Collard, Paris (5°).
1904. **Guary-Lorillaux**, ingénieur des Arts et Manufactures, 16, rue Suger, Paris (6°).

Date
de
l'admission.

1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de la Maison municipale de Santé, 200, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris (10°).
1903. **Guillemard**, préparateur à la Faculté de médecine, Paris
1906. **Guillet** (Léon), docteur ès sciences, ingénieur des Arts et Manufactures, 17, avenue Carnot, Paris.
1903. **Halphen** (Georges), chimiste au Laboratoire du Ministère du Commerce, 244, boulevard Saint-Germain, Paris (7°).
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard, Paris (6°).
1900. **Haudepin** (Eugène), 33, rue Marceau, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1893. **Hébert** (Alexandre), 15, rue Vauquelin, Paris (5°).
1904. **Helbronner** (André), docteur ès-sciences, 6, rue des Petits-Hôtels, Paris (10°).
1899. **Héret**, pharmacien en chef de l'hôpital Trousseau, 166, rue Michel-Bizot, Paris (12°).
1904. **Hérissay** (Henri), pharmacien de 1^{re} classe, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).
1903. **Hermann** (Jean), fondé de pouvoirs des fabriques F. Hoffmann, La Roche et C^{ie}, 7, rue Saint-Claude, Paris (3°).
1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris (16°).
1887. **Herrenschmidt** (Ch.), 28, boulevard Magenta, Paris (10°).
1905. **Hildt** (Eugène), licencié ès-sciences, préparateur à la Faculté de Médecine, 39, rue de Sèvres, à Boulogne (Seine).
1905. **Holderer**, ingénieur des Arts-et-Manufactures, 99, rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1897. **Hollard** (A.), docteur ès-sciences, chef du Laboratoire central des usines de la Compagnie française des métaux, 72, rue de la Gare, à Saint-Denis (Seine).
1900. **Hubac**, pharmacien de 1^{re} classe, 9, rue Bridaine, Paris (17°).
1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, répétiteur à l'École Centrale, 68, rue Claude-Bernard, Paris (5°).
1880. **Jay** (Henri), 96, rue Michel-Bizot, Paris (12°).
1895. **Joannis**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chargé de cours à la Faculté des sciences, 7, rue des Imbergères, à Sceaux (Seine).
1905. **Kahn** (Henry-Morel), licencié ès-sciences, 154, boulevard Haussmann, Paris (8°).
1899. **Kayser**, docteur ès sciences, directeur du Laboratoire des fermentations, à l'Institut national agronomique, 9 *bis*, rue d'Assas, Paris (6°).
1898. **Kling** (André), chef adjoint des Travaux d'analyses, à l'École de physique et de chimie, 1, rue Vauquelin, Paris (5°).
1894. **Klotz** (Henry) 9, rue de Tilsitt, Paris (8°).
1904. **Kohn-Abrest** (Émile), préparateur au Laboratoire de toxicologie de la Préfecture de police, 37, quai d'Anjou, Paris (4°).
1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1898. **Lacombe** (Henri), 5, avenue du Marché, à Charenton (Seine).

Date
de
l'admission.

1905. **Lacroix** (Hun Kiarbeyendian), pharmacien, 29, rue Philippe-de-Girard, Paris (10°).
1896. **Lafay** (D^r), 54, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris (8°).
1884. **Lafont**, pharmacien en chef de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris (5°).
1871. **Laire** (G. de), à Lamary par Trélissac (Dordogne).
1897. **Lambert**, 4, rue de la Tour-des-Dames, Paris (9°).
1905. **Landrieu**, préparateur au Collège de France, 4, rue de la Paix, à Saint-Cloud (Seine-et-Oise).
1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam (9°).
1890. **Lantz**, 115, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (établissement Poirrier et d'Alsace).
1897. **Lanzenberg**, préparateur à l'Institut Pasteur, 62, rue Dutot, Paris (15°).
1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Nicolas-Charlet, Paris (15°).
1904. **Laxennec**, interne en pharmacie à l'Asile de Ville-Evrard (Seine).
1891. **Laugier** (Prosper), préparateur de physique au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1905. **Lavenir**, docteur ès sciences, 52, rue du Docteur-Blanche, Paris (16°).
1901. **Layraud**, pharmacien, 23, rue de Varenne, Paris (7°).
1896. **Lebeau** (Paul), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur au Collège de France et à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6°).
1905. **Lecoq**, interne en pharmacie à l'hôpital de la Maternité, boulevard de Port-Royal, Paris (14°).
1906. **Lefranc**, fabricant de couleurs, 18, rue de Valois, Paris (1^{re}).
1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8°).
1898. **Le Goff** (D^r J.), 178, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8°).
1905. **Lemaire** (Jacques), 2, place Voltaire, Paris (11°).
1964. **Lemoine** (Georges), membre de l'Institut, professeur à l'École Polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6°).
1897. **Lépinols**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de La Vrillière, Paris (1^{re}).
1895. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris (17°).
1903. **Le Ray**, pharmacien à la Pharmacie centrale de France, 19, rue de Jouy, Paris (4°).
1903. **Leray**, Pharmacie centrale de France, 21, rue des Nonnains-d'Hyères, Paris (4°).
1904. **Leroux** (Henri), pharmacien, préparateur des Cours de Chimie organique à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).
1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelot, 245, boulevard Raspail, Paris (14°).
1889. **Lespieau**, agrégé de l'Université, 61, rue Claude-Bernard, Paris (5°).
1905. **Lesure** (André), pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès-sciences, 70, rue du Bac, Paris (7°).
1888. **Lextreit**, pharmacien honoraire des Hôpitaux, 153, rue de Charenton, Paris (12°).

Date
de
l'admission.

1888. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris (6°).
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris (7°).
1900. **Locquin** (René), Dr ès-sciences, 103, rue Monge, Paris (5°).
1886. **Lodin**, ingénieur des mines, 16, rue Desbordes-Valmore, Paris (16°).
1896. **Loiseau**, 7, rue du Rocher, Paris (8°).
1908. **Lombard** (Maurice), préparateur à la Faculté des sciences, P. C. N., 23, rue de la Glacière, Paris (13°).
1901. **Longuet**, pharmacien de 1^{re} classe, 50, rue des Lombards, Paris (1^{re}).
1888. **Louguinine**, professeur à l'Université de Moscou, 77, avenue de Malakoff, Paris (16°).
1897. **Loyer**, 147, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1888. **Macquaire** (P.), directeur de la maison Defresne, 2, rue du Château, aux Lilas (Seine).
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris (14°).
1898. **Maillard** (Dr Louis), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 26, rue des Ecoles, Paris (5°).
1896. **Mallèvre** (Alfred), directeur du Laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Vellefaux, Paris (10°).
1901. **Manson** (Henri-Ferdinand), pharmacien de 1^{re} classe, chimiste analyte diplômé de l'Institut Pasteur, 37, rue Galilée, Paris (16°).
1881. **Maquenne** (Léon), membre de l'Institut professeur au Muséum, 19, rue Soufflot, Paris (5°).
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès sciences, 10, rue Duphot, Paris (1^{re}).
1899. **March** (François), chef de Section au Laboratoire d'essais du Conservatoire des Arts et Métiers, 64, rue Tiquetonne, Paris.
1894. **Marboutin** (Félix), 78, boulevard Saint-Michel, Paris (6°).
1897. **Marquis**, 28, avenue des Gobelins, Paris (5°).
1900. **Martin** (Adolphe), pharmacien, 7, rue Lesdiguières, Paris (4°).
1900. **Martine** (Camille), licencié ès sciences, 7, rue de Lécluse, Paris (17°).
1899. **Masson** (Henri), 14, rue Sédillot, Paris (7°).
1891. **Matignon**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 18, boulevard Carnot, à Bourg-la-Reine (Seine).
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris (10°).
1888. **Meillère** (G.), 15 rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1905. **Métral** (Pierre), agrégé de l'Université, professeur à l'école Jean-Baptiste-Say, 239, rue Lafayette, Paris (10°).
1883. **Meunier** (Jean), Dr ès sciences, chef des travaux chimiques à l'École centrale, 15, rue des Écoles, Paris (5°).
1894. **Midy**, pharmacien de 1^{re} classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris (8°).
1907. **Mignirditchiam** (Stefan), pharmacien, à Brousse (Turquie d'Asie).
1897. **Miramont**, 8, rue du Vieux-Colombier, Paris (6°).
1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié ès sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris (10°).
1902. **Moniotte** (Maurice), 104, rue Saint-Maur, Paris (11°).

Date
de
l'admission.

1905. **Monteilhet (A.)**, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur-conseil, 90, boulevard Richard-Lenoir, Paris (11°).
1905. **Monvoisin**, chef des travaux de chimie à l'École vétérinaire d'Alfort (Seine).
1902. **Moreau (Hippolyte)**, pharmacien de 1^{re} classe, rond-point de Longchamp, Paris (18°).
1890. **Moreigne (Henri)**, à la Clayette (Saône-et-Loire).
1897. **Mouneyrat (Dr)**, 20, rue Godot-de-Mauroi, Paris (9°).
1890. **Moureux (Charles)**, docteur ès sciences, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 84, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1896. **Mourlot (A.)**, licencié ès sciences, 5, rue Herschel, Paris (6°).
1872. **Muntz (Achille)**, membre de l'Institut, professeur à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris (6°).
1892. **Muttelelet (Fernand)**, ingénieur chimiste, docteur ès sciences, 98, rue de Paris, à Vincennes (Seine).
1903. **Neveu (Raoul)**, constructeur d'appareils en verre soufflé, 35, rue de la Montagne-Sainte-Geneviève, Paris (5°).
1902. **Nomblot**, préparateur de chimie appliquée à la Faculté des sciences, 138, avenue Daumesnil, Paris (12°).
1906. **Nourry (Claudius)**, secrétaire général de la Société d'alimentation végétale rationnelle et d'hygiène alimentaire, 186, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
1883. **Ogier (Jules)**, membre du Comité consultatif d'hygiène publique, chef du laboratoire de toxicologie, à la Préfecture de police, 7, cité Vaneau, Paris (7°).
1874. **Olivier (Louis)**, doct. ès sciences, direct. de la *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 22, rue du Général-Foy, Paris (8°).
1893. **Oliviero**, ex-préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-la-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Otto (Marius)**, Dr ès-sciences, 5, avenue du Bois-de-Boulogne, Paris (16°).
1906. **Padé**, chimiste industriel, 17, rue du Bouloi, Paris (1^{re}).
1896. **Pagès**, 34, boulevard Henri IV, Paris (4°).
1892. **Parra Mantois**, maître verrier, 30, rue Lebrun, Paris (13°).
1905. **Pascalis**, président de la Chambre syndicale des Produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris (3°).
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris (10°).
1899. **Paix-Séailles (Charles)**, étudiant ès sciences, 159 bis, boulevard Montparnasse, Paris (6°).
1890. **Péchar**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris (6°).
1905. **Pellerin (Auguste)**, industriel, 30, rue de Grammont, Paris (3°).
1905. **Pérard (Joseph)**, ingénieur des Arts-et-Manufactures, licencié ès-sciences, 42, rue Saint-Jacques, Paris (5°).
1900. **Perraudin**, pharmacien, 70, rue Legendre, Paris (17°).
1903. **Peytel (Pierre)**, ingénieur agronome, 6, rue Saint-Philippe-du-Roule, Paris (8°).
1899. **Philippe (Louis)**, préparateur au Muséum, 48, rue de la Clé, Paris (5°).
1898. **Pillet (Louis)**, 16, rue Saint-Merri, Paris (4°).

Date
de
l'admission.

1889. Pointet (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
 1893. Polonowsky (Max.), villa Medicis, 35, rue de l'Arbalète, Paris (5°).
 1875. Portes, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris (10°).
 1906. Poulard, pharmacien, 61 boulevard Malesherbes, Paris (8°).
 1888. Poulenc (Camillo), docteur ès sciences, 122, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).
 1870. Prud'homme (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris (17°).
 1872. Prunier, directeur de la Pharmacie centrale des hôpitaux, 47, quai de la Tournelle, Paris (5°).
 1906. Prunier (Georges), avenue Victoria, Paris (4°).
 1901. Quennessen (L.), 15, avenue de Tourville, Paris (7°).
 1896. Quillard (Charles), 111, boulevard de l'Hôpital, Paris (13°).
 1902. Rampont, à Montmorency (Seine-et-Oise).
 1901. Rasetti, pharmacien, 20, rue Jouvenet, Paris (16°).
 1894. Régnard (Dr Paul), professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 79, boulevard du Montparnasse, Paris (7°).
 1904. Renaud (Jean-André), interne des Hôpitaux, 74, boulevard Magenta, Paris (10°).
 1901. Rengade (Etienne), licencié ès sciences, 104, rue d'Assas, Paris (6°).
 1905. Regnier (J.), constructeur d'instruments de physique et de chimie, 10, rue Victor-Cousin, Paris (5°).
 1892. Réquier, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
 1884. Riban (J.), professeur honoraire à la Faculté des sciences et à l'École nationale des Beaux-Arts, 85, rue d'Assas, Paris (6°).
 1837. Robin, pharmacien, 22, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
 1899. RoCHAT, ingénieur, 2, rue du Marché-Saint-Honoré, Paris (1^{re}).
 1897. Roques (Ferdinand), pharmacien de 1^{re} classe, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris (4°).
 1904. Rousselet-Delattre (Joseph), essayeur du commerce, chimiste, diplômé de la Faculté des sciences, Belle-Croix, 108, Grande-Rue, à Montgeron (Seine-et-Oise).
 1904. Roy (Édouard), ingénieur chimiste, 28, rue de Châteaudun, Paris (9°).
 1898. Rubenovitch, préparateur à la Faculté des sciences, 50, rue Lhomond, Paris (5°).
 1905. Sagot (A.), 18, rue de la Sorbonne, Paris (5°).
 1886. Saint-Pierre (Octave), 33, boulevard Henri-IV, Paris (4°).
 1905. Sauton (Benjamin), 3, avenue de l'Observatoire, Paris, (6°).
 1889. Sauvageot (Louis-Auguste), 58, rue Ledru-Rollin, Adamville, Parc-Saint-Maur (Seine).
 1897. Sauvalle, 8, boulevard des Capucines, Paris (9°).
 1900. Sazerac (Robert), licencié ès sciences, 55, rue Claude-Bernard, Paris (5°).
 1861. Schlœsing (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris (7°).
 1890. Schlumberger (E.), 20, rue de la Curc, Paris (16°).
 1899. Schmitt, docteur en médecine, 229, rue du faubourg Saint-Honoré, Paris (8°).

Date
de
l'admission.

1900. **Silz** (Eugène), secrétaire de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 156, boulevard Magenta, Paris (10°).
1893. **Simon** (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris (5°).
1901. **Sommelet**, au laboratoire de chimie de M. Béal, École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6°).
1880. **Soret** (Lucien), 113, rue Garibaldi, à Saint-Maur-Adamville (Seine).
1897. **Soulès**, 133, boulevard Montparnasse, Paris (14°).
1897. **Tabariès de Grandsaignes**, membre de la Société géologique de France, 30, rue de Civry, Paris (16°).
1905. **Tardy** (Albert), docteur ès-sciences, 2, avenue de l'Avenir à Clichy (Seine).
1893. **Tassilly**, chef des travaux à l'École de physique et de chimie, 11, rue Lagarde, Paris (5°).
1899. **Thompson** (Albert), chimiste, 51, rue de Passy, Paris (16°).
1903. **Thurneysen**, ancien élève de l'École Polytechnique, successeur de la maison Alvergniat-Chabaud, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris (6°).
1897. **Tiffeneau**, pharmacien en chef de l'hôpital Boucicaut, 12, rue Rosa-Bonheur, Paris (15°).
1903. **Tisserand** (Henri), pharmacien de 1^{re} classe, 106, rue Caulaincourt, Paris (18°).
1904. **Trannoy** (René), préparateur au Collège de France, 8, rue Madame, Paris (6°).
1887. **Trillat**, 5, rue Alboni, Paris (16°).
1895. **Triollet**, pharmacien, 31, rue Bonaparte, Paris (6°).
1859. **Troost** (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris (6°).
1900. **Umbgrove**, 19, rue Monge, Paris (5°).
1902. **Vadam** (Philippe), ancien expert au Laboratoire municipal, 29, rue Mogador, Paris (9°).
1896. **Valeur** (Amand), 142, boulevard Montparnasse, Paris (14°).
1904. **Vallée** (Ernest), sous-chef des travaux de chimie à l'École municipale de physique et de chimie, 11, rue du Caire, Paris (2°).
1890. **Van-Eijk**, Place de Javaux, Ile Saint-Denis (Seine).
1885. **Varet**, docteur ès sciences, 4, rue des Abbesses, Paris (18°).
1891. **Vauthier-Marcq**, pharmacien de 1^{re} classe, 98, rue du Chemin-Vert, Paris (11°).
1898. **Vayass**, étudiant en médecine, 158, rue Saint-Jacques, Paris (5°).
1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris (4°).
1894. **Verley** (A.), 4, rue du Général-Henrion-Berthier, à Neuilly-sur-Seine.
1880. **Verneuil** (Aug.), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 80, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1879. **Vieille** (Paul), membre de l'Institut, directeur des poudres et salpêtres, 12, quai Henri IV, Paris (4°).
1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris (10°).
1902. **Vila** (Antony), préparateur à l'Institut Pasteur, 243, boulevard Raspail, Paris (14°).
1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris (5°).
1894. **Viron** (Dr), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris (13°).

Date
de
l'admission.

1866. **Vogt** (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
 1905. **Weisweiler** (Gustave), 9, rue Magellan, Paris (8°).
 1895. **Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 44, rue Saint-Placide, Paris (6°).
 1868. **Wyrouboff** (G.), professeur au Collège de France, 20, rue Lacépède, Paris (5°).
 1903. **Zelger** (Georges), 11, rue Claude-Bernard, Paris (5°).

MEMBRES NON RÉSIDENTS

1902. **Abenoit** (Maxime), place Notre-Dame, à Montmorillon (Vienne).
 1907. **Abouchacra**, pharmacien, place Hamidié, à Beyrouth (Syrie).
 1902. **Ageña Battilana** (R. de la), professeur, ingénieur, Casellista Torino, à Turin (Italie).
 1895. **Aguar** (Alberto d'), docteur en médecine, à l'École Polytechnique, laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).
 1905. **Alby** (l'abbé), professeur au Petit Séminaire, rue de l'Esquille, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1881. **Allary** (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
 1902. **Alliot** (Henri), directeur du Laboratoire de recherches scientifiques et industrielles de M. G. Jacquemin, à Malzéville (Meurthe-et-Moselle).
 1897. **Aloy** (Jules-François), chargé du cours de chimie biologique à la Faculté de médecine, 22, Grande-Allée, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
 1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
 1905. **André** (Louis), à Bône (Algérie).
 1902. **Andreau** (Roland), chimiste à la Pharmacie centrale, 54, rue de Cléry, Paris (2°).
 1904. **Ané** (Louis), licencié ès sciences, à Boulogne-sur-Gesse (Haute-Garonne).
 1901. **Anquetil** (Edouard), pharmacien, à Port-Louis (île Maurice).
 1902. **Anselme** (Alexandre d'), ingénieur chimiste des usines Solvay et C^{ie}, à Le Salin-de-Giraud (Bouches-du-Rhône).
 1897. **Argyropoulos** (Tassos, D.), pharmacien de 1^{re} classe, à Smyrne (Turquie).
 1863. **Arnaud**, professeur au Muséum, 63, rue Buffon, Paris (5°).
 1899. **Arruda** (Jacintho Botelho), docteur en médecine, Rua de S. João de Deus, à Ponta Delgada (Ile Saint-Michel), Açores, via Lisbonne.
Arthus, 122, Cours Lieutaud, Marseille.
 1875. **Asselin**, 2, rue de Compiègne, Paris (10°).
 1901. **Astre**, professeur à l'École de pharmacie de Montpellier (Hérault).
 1884. **Astruc**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

Date
de
l'admission.

1884. **Athanasesco (N.)**, professeur à la Faculté de médecine, 21, strada Shibey Voda, à Bucarest (Roumanie).
1907. **Aubouy**, pharmacien de 1^{re} classe, préparateur à l'École de Pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1904. **Atwater (W. V.)**, professor of Chemistry, Chemical Laboratory, Wesleyan University, Middletown, Conn; (U. S. A.).
1896. **Babu Nagendra Nath Sen Gupta**, druggist, 36, Lower Chitpore Road, Poudzari Balakhana, Calcutta (Indes).
1904. **Bacalerie (H.)**, licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, à Blagnac (Haute-Garonne).
1870. **Baeyer (Adolf von)**, professeur à l'Université de Munich, Bavière.
1906. **Bahari (G. C.)**, chimiste, Shari'ah mikail gad Faggalak, Le Caire (Egypte).
1884. **Bailhache**, 53 ter, route Nationale, à Viroflay (Seine-et-Oise).
1905. **Baillaud**, pharmacien de 1^{re} classe, à l'Observatoire de Toulouse (Haute-Garonne).
1905. **Baldy**, docteur en pharmacie, pharmacien à Castres (Tarn).
1905. **Ballard (Pierre)**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue Aiguillerie, à Montpellier (Hérault).
1898. **Barache**, pharmacien, à Fourchambault (Nièvre).
1902. **Barbe (Frédéric)**, chimiste, 23, rue Gambetta, à Toulouse (Haute-Garonne).
1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixécourt (Somme).
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1903. **Bardin (Jean)**, pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Écuyer, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Bardot (Ch.)**, ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris (15^e).
1887. **Barral (Dr Etienne)**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 9, rue Victor-Hugo, à Lyon (Rhône).
1902. **Barreau**, pharmacien, à Mareuil-sur-Lay (Vendée).
1886. **Barruel (Numa)**, chimiste, 66, rue Saint-Léonard, à Honfleur (Calvados).
1904. **Bataille (Pierre)**, pharmacien, avenue de la Gare, à Perpignan (Pyrénées-Orientales).
1888. **Barthe**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 6, rue Théodore-Ducos, à Bordeaux (Gironde).
1905. **Baron (Emile)**, fabricant de savons, 5, boulevard Romieu, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1902. **Baud (Achille)**, docteur ès sciences, 19, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Baud (Emile)**, docteur ès sciences, chargé de cours de Chimie appliquée à la Faculté des sciences, avenue d'Assas (maison Pibarot), à Montpellier (Hérault).
1904. **Bauer**, docteur ès sciences, 132, rue du faub. Saint-Denis, Paris (10^e).
1896. **Baugé (G.)**, pharmacien, à Cœuilly, par Champigny-sur-Marne (Seine).
1907. **Beaume (Georges)**, licencié ès sciences mathématiques, diplômé de la Faculté des Sciences de Paris, 21, rue de la Pompe, Paris.
1905. **Bellenot (Gustave)**, professeur de chimie à l'École de commerce de Neuchâtel (Suisse).

Date
de
l'admission.

1898. **Benker** (Camillo), ingénieur-chimiste, 90, rue du Château, à Asnières (Seine).
1893. **Bonneville** (James S. de), 90, Post office, Yokohama (Japon).
1889. **Berg**, (A.), professeur suppléant de chimie à l'Ecole de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1896. **Bergé** (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 112 rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).
1902. **Bergevin** (Célestin), pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, à Sully-sur-Loire (Cher).
1903. **Bernard**, pharmacien, 50, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1902. **Bernardin** (Albert), pharmacien de 1^{re} classe, rue des Chapeliers, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Bernhard**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépagny (Eure).
1904. **Berthaud**, ingénieur à la Société « Cuprosa », à Bex-les-Bains, canton de Vaud (Suisse).
1898. **Besson**, professeur adjoint à l'Université, 5, impasse Cauvigny, à Caen (Calvados).
1900. **Beutel** (Dr Ernst), K. K. Perverbemuseum à Vienne (Autriche).
1907. **Beys** (Constantin), chimiste chez MM. Chalilaos et Kanelopoulos, à Eleusis (Grèce).
1904. **Bezie** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, 46, rue Desjardins, à Angers (Maine-et-Loire).
1906. **Biais** (A.), docteur en médecine et en pharmacie, professeur à l'Ecole de médecine de Limoges (Haute-Vienne).
1886. **Blosca** (Dr Placido), 112, S. Ignacio, à la Havane (Cuba).
1898. **Bistrzycki**, professeur de chimie générale à l'Université de Fribourg (Suisse).
1906. **Blanc** (Gian Alberto), docteur ès sciences, Institut physique de l'Université, Via Panisperna, à Rome (Italie).
1890. **Blaise** (Victor), 88, boulevard Beaumarchais, Paris (11^e).
1895. **Blaise** (E.-E.), professeur à l'Institut de chimie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1902. **Blancher**, pharmacien, avenue Félix-Faure et place Saint-Roch, à Menton (Alpes-Maritimes).
1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 8, place Bellecour, à Lyon (Rhône).
1877. **Blarez** (le Dr Charles), professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie, 3, rue Gouvion, à Bordeaux (Gironde).
1903. **Bloch**, pharmacien-major des troupes coloniales, à Raon-l'Étape (Vosges).
1898. **Bodroux**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 3, rue de Mexico, à Poitiers (Vienne).
1903. **Bogdan** (Stefan), docteur ès sciences, privat docent à l'Université de Genève, Calca Plevnei, 84, à Bucarest (Roumanie).
1903. **Bogert** (Marston Taylor), Columbia University, 116th, St. et Amsterdam Ave, New-York (U. S. A.).

Date
do
l'admission.

1906. **Bondouy**, ex-préparateur de chimie à l'Ecole de Rennes, pharmacien, à Connerre (Sarthe).
1837. **Bonelli** (Dr Chev. Luigi Giorgioli, pharmacien, à Bordighera (Italie).
1905. **Bongert**, 16, rue Segoffin, à Courbevoie (Seine).
1898. **Bonjean** (Edmond), chef du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 59 bis, boulevard Bineau, parc de Neuilly (Seine).
1890. **Bonna** (Dr Auguste-E.), 6, avenue Florissant, à Genève (Suisse).
1905. **Bords** (Dr), directeur des Laboratoires du ministère des Finances, professeur suppléant au Collège de France, 58, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris (6°).
1905. **Bontoux**, chimiste de la Société de Savonnerie marseillaise (Tempres et C^{ie}), 10, rue Vendel, à Marseilles (Bouches-du-Rhône).
1902. **Boucher** (Charles), 35, avenue de la Brasserie, à Bruxelles (Belgique).
1905. **Bouchard** (Georges), licencié ès sciences, industriel, à Dijon (Côte-d'Or).
1902. **Bouchetal de la Roche**, licencié ès sciences physiques, 40, rue Victor-Hugo, à Lyon (Rhône).
1906. **Boudet**, chimiste, à Fumel (Lot-et-Garonne).
1906. **Bouety-Amigo** (Miguel), docteur ès sciences, professeur de chimie organique, à l'Universite, Paseo de Gracia, n° 60, 2.° 1.° Barcelone (Espagne).
1904. **Boulez** (Victor), ingénieur-chimiste, 90, rue Caumartin, à Lille (Nord).
1888. **Boulvain** (Aimé), directeur de la soudrière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1896. **Bourcet** (Dr Paul), 103, avenue de Gravelle à Saint-Maurice (Seine).
1902. **Bourdès**, pharmacien, 4, rue de Metz, à Toulouse (Haute-Garonne).
1906. **Bourdet**, (Louis), pharmacien, maison E. Thibault et Olive, 19, rue Saint-Léonard, à Nantes (Loire-Infér.).
1886. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1897. **Bourgeois** (Roger), 14, avenue du Chemin-de-Fer, le Raincy (Seine-et-Oise).
1903. **Bourion**, agrégé préparateur à la Faculté des sciences, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris (5°).
1902. **Bouxat** (Albert), maître de conférences à la Faculté des sciences, 21, rue d'Échange, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1899. **Boutemy**, pharmacien, ex-préparateur à la Faculté de médecine, à Marcoing (Nord).
1904. **Bousquet** (Pierre), pharmacien de 1^{re} classe, 7, rue de la Corniche, à Nice (Alpes-Maritimes).
1895. **Braconnier** (A.), 9, quai Marcellis, à Liège (Belgique).
1903. **Braemer** (Alfred), chimiste, 46, quai Jayr, à Lyon (Rhône).
1880. **Brigonnnet père**, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1907. **Brindejone** (S.), à Pleurtuit (Ille-et-Vilaine).
1891. **Brison** (J.), Ingénieur chimiste, 5, rue Saint-Claude, Paris (3°).

Date
de
l'admission.

1897. **Brisac** (Marc), bibliothécaire-adjoint de la ville, 30, rue Servient, à Lyon (Rhône).
1896. **Brizard**, professeur au Collège Sainte-Barbe, Paris (5°).
1905. **Brousse** (Amédée), pharmacien de 1^{re} classe, à Figeac (Lot).
1895. **Brunel**, lieutenant d'artillerie à la Commission centrale de la réception des poudres, à Versailles (Seine-et-Oise).
1893. **Brunner**, professeur à l'Université, 3, avenue Davel, à Lausanne (Suisse).
1905. **Bruno**, ingénieur agronome, directeur du Laboratoire départemental, à Boulogne-sur-Mer (Pas-de-Calais).
1895. **Buart** (Charles), chimiste, apartado, 908, à Mexico (Mexique).
1881. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1904. **Bunel**, chimiste du service des Mines, direction générale des Travaux publics, 76, rue Takou, à Hanoï (Tonkin).
1905. **Burmann** (Jacques), licencié ès sciences, assistant au laboratoire de l'Académie de Neuchâtel (Suisse).
1888. **Cabanes** (Ch.), chimiste, rue de Seine, à Croisset-les-Rouen (Seine-Inférieure).
1905. **Cabannes** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, à l'Asile d'aliénés, à Montpellier (Hérault).
1906. **Cadet** (Max), ingénieur chimiste à l'usine Rouhelot, à Camp-Major (Bouches-du-Rhône).
1897. **Caillot** (Théodore), pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, à Caen (Calvados).
1902. **Camichel**, maître de conférences de physique à la Faculté des sciences, 11, rue Bayard, à Toulouse (Haute-Garonne).
1904. **Cantoni**, 14, boulevard James Fazy, à Genève (Suisse).
1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889. **Cappelle**, pharmacien de 1^{re} classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1897. **Carré**, chimiste, licencié ès sciences, à Luzarches (Seine-et-Oise).
1903. **Carré** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, 20, boulevard Mac-Mahon, à Nice (Alpes-Maritimes).
1901. **Cari-Mantrand** (M.), chimiste expert, 9, quai du Sud, à Cette (Hérault).
1903. **Castel**, 7, boulevard de Reims, à Roubaix (Nord).
1904. **Casqueja** (Bento de Souza), professeur à l'École Polytechnique, Directeur de la papeterie de Caïma, à Porto (Portugal).
1904. **Catel** (Jules), préparateur à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1903. **Cateysson** (Henry), pharmacien, pharmacie Bourgeois, à Laon (Aisne).
1902. **Cattaert** (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, 19, rue Alexandre Delemar, à Mons-en-Barœul (Nord).
1893. **Causse**, chargé de cours à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1895. **Cavalier** (Jacques), professeur à la Faculté des sciences de Rennes (Bouches-du-Rhône).
1883. **Chabrie** (Pierre-Camille), chargé de cours, sous-directeur du Laboratoire d'enseignement pratique de la chimie appliquée de la Faculté des sciences, 83, rue Denfert-Rochereau, Paris (14°).

Date
de
l'admission.

1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
1896. **Charpy** (G.), Directeur des forges de Saint-Jacques, docteur en sciences, 27, avenue de la Gare, à Montluçon (Allier).
1902. **Capelle** (Georges), assistant de l'Institut de chimie, 46, boulevard de la Constitution, à Liège (Belgique).
1902. **Chastagnol** (Henri), chimiste, à Souillac (Lot).
1902. **Chatagnier**, villa des Saisons, boulevard Victor-Hugo, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1905. **Chaubet** (Louis), pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue Chartron, à Carcassonne (Aube).
1903. **Chaumeil**, docteur-pharmacien, à Annonay (Ardèche).
1905. **Chauvenet** (Edouard), préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 3, rue Fontenille, à Montpellier (Hérault).
1902. **Chavanne** (G.), agrégé de cours à l'Université, 133, avenue Ducpétiaux, à Bruxelles (Belgique).
1902. **Chavastelon**, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
- Le chef du Laboratoire de chimie de la section technique de l'artillerie**, 1, place Saint-Thomas-d'Aquin, Paris (7^e).
1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 10, rue Aunier, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Chesnais**, industriel, 22, boulevard Cauchoise, à Rouen (Seine-Inférieure).
1897. **Chiris** (Georges), à Grasse (Alpes-Maritimes).
1905. **Chomat** (l'abbé Pierre), licencié ès-sciences, professeur, 10, rue Franklin, Paris (16^e).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur en sciences, maison Chuit, Naef et C^e, avenue d'Arve, à Genève (Suisse).
1907. **Ciamician** (Giacomo), professeur à l'Université de Bologne (Italie).
1905. **Cicile** (Charles), chimiste expert, 7, rue de Valois, Paris (1^{er}).
1889. **Claissen** (Dr L.), professeur à l'Université, Bleibtreustrasse, 38/39, à Berlin Charlottenburg (Allemagne).
1889. **Closel** (F. du), ingénieur, 89, chemin de Gerland, à Lyon (Rhône).
1904. **Coignard**, ingénieur chimiste, Laboratoire d'analyses et de recherches chimiques, 65, rue Claude Bernard, Paris (5^e).
1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 3, rue Rabelais, Lyon (Rhône).
1899. **Colani**, 19, rue Vauquelin, Paris (5^e).
1896. **Collet**, 5, place des Capucins, à Lyon (Rhône).
1902. **Collier** (Philippe-Davies), 129, Leigh Road, Westcliff on Sea, Essex. (Angleterre).
1884. **Coloriano**, docteur en sciences, professeur à l'École normale de Bucarest (Roumanie).
1905. **Combes**, pharmacien, route de Versailles, à Billancourt (Seine).
1896. **Cornet** (Albert), 49, rue Saint-Jacques, à Amiens (Somme).
1902. **Corrie** (David), Nobel's Explosives Company, Polmont Station N. B. Scotland (Angleterre).

Date
de
l'admission.

1877. **Corron**, à Villeurbanne (Rhône).
 1895. **Corvisy**, professeur au lycée Gay-Lussac, 6, rue Saint-Benoît, à Limoges (Haute-Vienne).
 1905. **Cosa** (Manuel Fernandes), professeur à l'Ecole supérieure de pharmacien de Coimbre (Portugal).
 1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
 1903. **Coulon**, 21, rue de l'Avenir, à Asnières (Seine).
 1892. **Courtois**, 28, rue de la Briche, à Saint-Denis (Seine).
 1904. **Courtot**, ancien élève de l'Ecole Polytechnique. licencié ès sciences, Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1886. **Centurier** (François), Maître de conférences à la Faculté des sciences, 243, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
 1902. **Conzi** (Adolphe), chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
 1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, 88, Marlborough St., à Boston (Mass.).
 1895. **Crémieu**, licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, rue Gambetta, à Cette (Hérault).
 1890. **Crismer** (Léon), professeur à l'Ecole militaire, 58, rue de la Concorde, à Bruxelles (Belgique).
 1906. **Cunha** (Annibal da), pharmacien chimiste, préparateur à l'Ecole de pharmacie de Porto (Portugal).
 1905. **Damond** (Emile), 15, rue des Dominicains, à Grasse (Alpes-Maritimes).
 1907. **Danè** (Aristide), chimiste expert, pharmacien honoraire, 24, rue Leyde, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1904. **Danzel** (Lucien), pharmacien de 1^{re} classe, 20, place Beauvoisine, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1902. **Darier** (Georges), docteur ès sciences, 22, place Saint-Antoine, à Genève (Suisse).
 1905. **Daubrée**, 80, Corso Siccardi à Turin (Italie).
 1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
 1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
 1902. **Dehouf** (Fernand), pharmacien honoraire, ancien interne des hôpitaux de Paris, ancien chef de Laboratoire de recherches cliniques à l'hôpital Saint-Louis, 18, rue du Vertpré, à Nevers (Nièvre).
 1896. **Defourneaux** (Georges), ingénieur-chimiste au Laboratoire municipal, 24, rue Philippe-de-Girard, Paris.
 1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
 1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, school of mines, Columbia College, 41, East Forty-Ninth street, à New-York (États-Unis).
 1902. **Delannoy** (Auguste), pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue du Pré-Saint-Gervais, Paris (19^e).
 1904. **Delattre**, pharmacien, à Arras (Pas-de-Calais).
 1893. **Delecoeuillerie** (A.), Directeur du Laboratoire de Pharmacie de l'Université rue du Marais à Gand (Belgique).

Date
de
l'admission.

1905. **Delestang** (Paul), chimiste, 12, boulevard Baille, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1906. **Demasles**, pharmacien, à Vienno (Isère).
1902. **Demolia** (Louis), docteur ès sciences, 21, Corratierie, à Genève (Suisse).
1895. **Demélon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1^{re} classe, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1889. **Denigès** (Dr), professeur à la Faculté de médecine de l'Université, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).
1901. **Derrien** (Eugène), docteur chef des travaux de chimie biologique à la Faculté de médecine de l'Université de Montpellier, 25, rue de l'Ecole-de-Médecine, à Paris (6^e).
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 2, rue de la Grande-Armée, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1901. **Deschamps**, pharmacien, 23, rue de Lyon, à Avallon (Yonne).
1902. **Descudé**, chargé de cours à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1900. **Desfontaines** (Marcel), 12, quai de la Mégisserie, Paris (1^{re}).
1895. **Desforges** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, à Méru (Oise).
1890. **Desvignes** (F.), 3, rue de Rueil, à Colombes (Seine).
1906. **Deulofeu y Pech** (José), professeur à l'Université de Santiago (Espagne).
1877. **Dewilde** (P.), 1, quai du Leman, à Genève (Suisse).
1893. **Didier** (L.-G.), préparateur à la Faculté des sciences, 12, rue Flatters, Paris (5^e).
1897. **Dienert**, 8, place de la Mairie, à Saint-Mandé (Seine).
1902. **Dionnaud** (l'abbé René), professeur à l'Institut catholique, 3, rue Rabelais, à Angers (Maine-et-Loire).
1906. **Dohme** (Dr Alfred R. L.), chez MM. Sharp et Dohme, à Baltimore, Maryland (U. S. A.).
1886. **Domargue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 11, rue Édouard-Detaille, Paris (17^e).
1902. **Donzé** (Gaston), préparateur de chimie organique à la Faculté de médecine de Lille (Nord).
1882. **Doremus** (Dr Ch.-A.), M. D; Ph. D. Consulting chemiste, 55, West, 53, RD, Street, New-York (États-Unis).
1905. **Dorronso** (Dr B.), professeur d'analyse chimique à l'Université de Grenade (Espagne).
1903. **Dubreuil** (Louis), 179, rue d'Alésia, Paris (14^e).
1896. **Ducra**, O. Dr ès-sciences, contrôleur de l'administration de l'armée, 195, rue de l'Université, Paris (7^e).
1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, autrefois Bayer et C^{ie}, à Elberfeld (Allemagne).
1906. **Duprez** (R.), 52, boulevard de Strasbourg, Le Havre (Seine-Inférieure).
1906. **Dupuis** (Pierre), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

Date
de
l'admission.

1902. **Dupuy** (Paul), ingénieur civil, 3, rue d'Alsace-Lorraine, à Toulouse (Haute-Garonne).
1902. **Durand** (Ernest), docteur ès-sciences, villa Les Grottes, 50, à Genève (Suisse).
1898. **Durieu** (Joseph), château du Bastit, par Gramat (Lot).
1902. **Dusterbehn** (Dr), Blumenstrasse, 3 i, à Heidelberg (Allemagne).
1886. **Effront** (Dr Jean), 72, rue du Marais, à Boitsfort-lez-Bruxelles (Belgique).
1883. **Ehrmann** (E.), 67, rue de Rochechouart, Paris (9^e).
1891. **Essner** (Jules), 81, rue de la Côte-Saint-Thibault, à Bois-Colombes (Seine).
1905. **Euler** (von Hans), docteur, professeur agrégé de chimie à l'Université Pilgatan 48 à Stockholm, (Suède).
1894. **Eury**, 2, rue du Temple, à La Rochelle (Charente-Inférieure).
1904. **Faucon**, chef des travaux de chimie à l'École de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1906. **Favard** (René, Victor, Eugène), ingénieur chimiste, Lista de Correo à Barcelone (Espagne).
1895. **Favrel**, chargé de Cours à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Faye** (André), directeur de l'usine de Saint-Louis, société nouvelle des raffineries de sucre de Saint-Louis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Feige**, ingénieur chimiste, 22, rue de Fleurus, Paris (6^e).
1899. **Ferdinand** (René), pharmacien de 1^{re} classe, 43, rue de Lyon, à Paris (12^e).
1889. **Forée** (Jules), chef des travaux chimiques à l'Institut chimique, 34, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Ferrier** (Calixte), 2, boulevard du Parc, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1898. **Fesquet**, ancien élève de l'École normale, professeur au collège de Dunkerque, 44, avenue Faidherbe, à Malo-les-Bains (Nord).
1872. **Fèvre** (A.), à Cannes, écluse par Montoreau (Seine-et-Marne).
1902. **Feyt** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, 48, rue Bayard, à Toulouse (Haute-Garonne).
1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1896. **Fillion** (Ph.-J.), professeur de chimie à l'Université Laval, à Québec (Canada).
1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, 35, Georgenstrasse, à Berlin (Allemagne).
1891. **Flavitsky** (Dr F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1903. **Fleig** (C), préparateur de physiologie à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1889. **Fleurent** (Emile), professeur de chimie industrielle au Conservatoire national des Arts et Métiers, 5, villa du Château, à Bois-Colombes (Seine).
1905. **Florence**, docteur en médecine, préparateur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).

Date
de
l'admission.

1901. **Fonseca** (Dr Angelo da), médecin, rua do Corpo de Deus, D^o 56, à Coimbra (Portugal).
1896. **Fonzes-Diacon** (Dr Henri), professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1904. **Foral** (D.), 18, rue Hohenlohe, à Strasbourg (Alsace).
1898. **Fosse**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1901. **Fouard** (Eugène), attaché à l'Institut Pasteur, 71, rue de la Procession, Paris (15^e).
1893. **Fournier**, 18, rue Le Verrier, Paris (6^e).
1905. **Fournier** (Paul), fabricant de bougies, 46, boulevard de Longchamps, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Franchimont** (Dr A.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).
1902. **Frébault** (Paul), pharmacien de 1^{re} classe, 16, Grande-Allée, à Toulouse (Haute-Garonne).
1907. **Freylon** (M^{lle} Germaine), licenciée ès-sciences physiques, 191, avenue Daumesnil, Paris.
1900. **Frossard** (Henri), ex-chimiste au Laboratoire municipal, à Ronchamp (Haute-Saône).
1905. **Funk** (Casimir), Dr, Berlinerstrasse, 133, à Charlottenburg (Allemagne).
1899. **Frutiger** (Dr), 3, rue du Général-Dufour, à Genève (Suisse).
1904. **Gacon** (Dr), pharmacien de 1^{re} classe, 4, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1905. **Gadais**, licencié ès sciences, chimiste expert, 14, place de la Bourse, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1899. **Gagnière** (Jean), 8, rue Ballainvilliers, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1901. **Gailhat** (G.), pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès sciences, Usine de dynamite à Galdacano, près Bilbao (Espagne).
1900. **Galimard**, docteur en pharmacie, préparateur de chimie médicale à la Faculté de médecine, 84, rue Pasteur, à Lyon (Rhône).
1883. **Gall** (Henri), directeur de la Société d'électro-chimie, 5, rue Albert-Joly, à Versailles (Seine-et-Oise).
1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (B.-du-R.).
1906. **Gardinier** (Raoul), licencié es sciences chimiste aux Mines du Châtelet à Chambon-sur-Vouze (Creuse).
1888. **Gastine** (G.), délégué régional du service phylloxérique au Ministère de l'agriculture, vice-président de la Société d'agriculture, directeur du laboratoire de la Société d'agriculture, 32, rue Croix-de-Régner, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1907. **Gatin** (M^{me} Z.), licenciée ès-sciences naturelles, préparateur à l'Institut océanographique, 15, rue Laboisière, à Fontenay-aux-Roses (Seine).
1906. **Gault** (Henri), docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des sciences, 10, rue Sonnini, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1904. **Gauthier-Damien**, chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1905. **Gavard** (Marius), 49, chemin de la Mandrague, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1904. **Gay**, rue Pierre-Sarrazin, Paris (6°).
1901. **Genton** (Albert), pharmacien, à Barraux (Isère).
1903. **Georget** (Ernest), pharmacien de 1^{re} classe, 180, rue de Paris, à Saint-Mandé (Seine).
1896. **Gérard** (Dr E.), pharmacien supérieur, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 32, rue des Pyramides, à Lille (Nord).
1906. **Gerngross** (Auguste), docteur ès sciences, ingénieur chimiste, 15, rue Ernest-Renan, à Saint-Ouen (Seine).
1899. **Gesché** (Louis), chargé de cours à l'Université, rue Monkoven, 3, à Gand (Belgique).
1887. **Gigodot et Laprêvôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1904. **Gill** (J.-M.), professeur à l'Université Vanderbilt, à Nashville Tennessee (U. S. A.).
1905. **Gill** (J. T. Mc.), professeur de chimie à l'Université Vanderbilt Nashville, Tennessee (U. S. A.).
1895. **Gillet** (Camille), docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).
1906. **Giordamengo**, chimiste, 5 rue de Longchamp, à Nice (Alpes-Maritimes).
1906. **Giral Pereira** (José), catadrático de la Facultad de ciencias, Salamanca (Espagne).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1909. **Girard** (Jacques), pharmacien de 1^{re} classe, 4, rue Carnot, à Avignon (Vaucluse).
1895. **Girardet** (Fernand), chef des travaux à l'École supérieure de pharmacie, 43, faubourg Saint-Jean, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1902. **Girardot** (René), pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, place Marlier-Monjean, à Valence (Drôme).
1902. **Giran**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1905. **Giraud** (Victor), directeur de l'usine Saint-Charles (Société nouvelle des raffineries de sucre de Saint-Louis), à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 35, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1903. **Givaudan** (Léon), fabricant de produits chimiques, à Vernier, près Genève (Suisse).
1875. **Gładysz**, directeur des usines de Mante, Lagré et C^{ie}, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Gładysz** (Thadée), fils, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Glaiset**, à Aber Wrac'h (Finistère).

Date
de
l'admission.

1904. **Godfrin**, professeur au lycée Faidherbe, 98, rue Barthelamy-Delespaul, à Lille (Nord).
1905. **Gouin** (Adolphe), ingénieur des Arts et Manufactures, fabricant de sucre et raffineur de soufre, président du Syndicat des fabricants de savons, 118, grand chemin de Toulon, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1903. **Gourmand** (Victor), ingénieur chimiste, 4, rue Grandville, à Saint-Mandé (Seine).
1902. **Granderye**, chimiste au laboratoire de teinture à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Mar.).
1880. **Graebe** (C.), professeur Westendstrasse 28 à Francfort-sur-Main (Allemagne).
1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis).
1895. **Grégoire de Bollemont** (E.), docteur de l'Université, 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 78, Stockwell Park, à Londres S. W (Angleterre).
1899. **Grignard** (Victor), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1898. **Grimal** (Émilien), professeur suppléant de physique et de chimie, à l'École de médecine et de pharmacie d'Alger (Algérie).
1901. **Groffier** (Charles), docteur en sciences chimiques, 105, rue d'Amescœur, Liège (Belgique).
1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardennes).
1902. **Guerreau** (Henri), à Harfleur (Seine-Inf.).
1896. **Guichard** (Marcel), 4, rue Lavoisier, à Meudon (Seine-et-Oise).
1901. **Guigues**, professeur à la Faculté française de médecine et de pharmacie, à Beyrouth (Syrie).
1900. **Guilbaud** (Gaston), pharmacien de 1^{re} classe, à Bressuire (Deux-Sèvres).
1901. **Guillot** (F. Claude), docteur en médecine, directeur de la Polyclinique médico-chirurgicale, Cortes, 662, y Lauria, Barcelone (Espagne).
1905. **Guisan** (Edouard), ingénieur de l'usine de la C^{ie} générale des pétroles, 61, route d'Aix, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1893. **Guntz**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue Hermite, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1888. **Guyot** (Alfred), à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1906. **Hackspill**, 10, rue de Clagny, à Versailles (Seine-et-Oise).
1896. **Haddon** (Edward), Chemist of Beau Plan, Pamplemousse (Ile Maurice).
1905. **Hardelay**, industriel, 40, rue d'Anjou, Paris (8^e).
1900. **Harries**, professeur à l'Université, Dusternbrook, 37, à Kiel (Allemagne).
1898. **Haefely**, 11, rue du Rhône, à Mulhouse (Alsace).
1902. **Hemmer** (Paul), 14, rue de la Pomme, à Toulouse (Haute-Garonne).

Date
de
l'admission.

1906. **Herbet**, industriel, 18, rue de la Pépinière, Paris (8°).
1904. **Herisson-Laparra**, directeur de la Manufacture nationale des poudres et salpêtres, à Toulouse (Haute-Garonne).
1894. **Hérault**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).
1903. **Hill** (Ranalds) " Wicklesfield ", Burghill Road, Sydenham, S. E., Londres (Angleterre).
1902. **Hochstetter** (G.), ingénieur en chef des établissements Kuhlmann, 5, rue de Lille, à Marquette (Nord).
1901. **Hollande**, pharmacien de 1^{re} classe, à Chambéry (Savoie).
1896. **Holleman** (A.-F.), docteur-professeur, 59, Oosterpark, à Amsterdam (Pays-Bas).
1901. **Hugot** (C.), docteur ès sciences, chef des travaux à la Faculté des sciences, 20, rue Desfournel, à Bordeaux (Gironde).
1886. **Hugounenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
1904. **Huidolro** (Luis), professeur à l'Université, chef du Laboratoire national de chimie de la République Argentine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1904. **Huot**, chimiste, essayeur du commerce, 358, rue de Normandie, au Havre (Seine-Inférieure).
1894. **Imbert** (A.), professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Istrati**, laboratoire de chimie organique, 10, quai de la Dambovita, à Bucarest (Roumanie).
1905. **Jacob** (René), chimiste de la maison Gillet et fils, à Izieux (Loire).
1906. **Jacobsen**, chef des travaux à l'Université libre de Bruxelles (Belgique).
1885. **Jacquemin** (Georges), chimiste, à Malzéville, près Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Jaubert** (Dr Georges), docteur ès sciences, Rédacteur des *Actualités Scientifiques*, 155, boulevard Malesherbes, Paris (17°).
1906. **Javal** (Fernand), licencié ès sciences, 58, rue de la Buëtie, à Paris (8°).
1900. **Javillier**, professeur à l'Ecole de médecine et de pharmacie, 11 ter, rue Nicolas-Simon, à Tours (Indre-et-Loire).
1897. **Jean** (A.), route de Saint-Vallier, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1898. **Jeancard** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1873. **Jeanmaire** (P.), chimiste, maison frères Kœchlin, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).
1897. **Job**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 466, à la Havane (Cuba).
1896. **Joncoux**, pharmacien de 1^{re} classe, 6, rue Vullfran, à Abbeville (Somme).
1902. **Joubert** (Ernest), pharmacien de 1^{re} classe, Les Mureaux (Seine-et-Oise).

Date
de
l'admission.

1903. **Journiaux** (Arsène), pharmacien de 1^{re} classe, à Templeuve (Nord).
 1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
 1899. **Jouve**, ingénieur, 12, boulevard Saint-Germain, Paris (5^e).
 1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
 1901. **Kassapian** (Joseph), chimiste, 7, rue Bahdjé-Capon, à Constantinople (Turquie).
 1877. **Kienlen** (Paul), directeur technique de l'usine de produits chimiques alumineux, à Bédarieux Hérault).
 1887. **Klobb**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1886. **Kochlin** (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1888. **Kochlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Loerrach, (Grand-Duché de Bade).
 1906. **Kotschel**, directeur scientifique de la Société chimique des Usines du Rhône, à Saint-Fons (Rhône).
 1902. **Komppa** (Dr Gustave), professeur de chimie et directeur du Laboratoire de l'Institut polytechnique d'Helsingfors (Finlande).
 1900. **Kondakow** (Ivan), professeur, 39, rue de Riga, à Jurieff (Russie).
 1905. **Korschun** (Georg), privat docent à l'Université de Karkow (Russie).
 1903. **Kossel** professeur à l'Université de Heidelberg (Allemagne).
 1900. **Kournakow** (N. S.), professeur à l'Institut des Mines, à Saint-Petersbourg (Russie).
 1900. **Kraus** (Alfred), docteur ès sciences, 10, rue Marbeuf, Paris.
 1882. **Krause** (Dr G.), à Coethen (Anhalt) (Allemagne).
 1901. **Krutwig**, professeur à l'Université, 27, rue du Parc, à Liège (Belgique).
 1904. **Kuffler**, chimiste, à Gyor (Hongrie).
 1904. **Labbé** (Albert), à Lonlay l'abbaye par Donfront (Orne).
 1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
 1900. **Laborde**, pharmacien en chef des hôpitaux civils, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1897. **Lacaze**, directeur, professeur de l'École de chimie et de teinture, cours Fauriel-Vivaraise, à Saint-Étienne (Loire).
 1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).
 1904. **Lafitte**, industriel, à Dax (Landes).
 1905. **Lafond** (Louis), chef des travaux de pharmacie à l'École de médecine, 4, place Sadi-Carnot, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1905. **Lagatu**, professeur à l'École nationale d'agriculture, 3, rue Philipppy, à Montpellier (Hérault).
 1903. **Lalone** (G.), chimiste à l'usine Roure Bertrand fils, à Grasse (Alpes-Maritimes).
 1894. **Lambiotte**, à Premery (Nièvre).
 1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
 1902. **Landauer** (Edmond), 46, avenue Legrand, à Bruxelles (Belgique).
 1902. **Larroche** (J.), chimiste, 19, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).

Date
de
l'admission.

1905. **Lasserre (A.)**, docteur en pharmacie, 14, rue du 14-Juillet, à Pau (Basses-Pyrénées).
1905. **Laurent (Charles)**, professeur à l'École de médecine et de pharmacie, 5, rue de la Cochardière, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1902. **Laurent (Félix)**, pharmacien de 1^{re} classe, 4, rue Michel-Chasle, Paris.
1903. **Lavalle**, professeur de chimie à l'Université de Buenos-Ayres, 717, Rivadavia (République Argentine).
1894. **Lavaux**, 1, place de la Sorbonne, Paris (5^e).
1905. **Le Chatelier (André)**, ingénieur en chef de la marine, 331, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1901. **Lecoormeur**, pharmacien, 65, rue Monge, Paris (5^e).
1906. **Lokos (Patrocle)**, 67, rue Socrato, La Pirée (Grèce).
1895. **Lodent (Marcel)**, docteur ès sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
1894. **Loderlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
1896. **Lefèvre (Léon)**, ingénieur, 64, Chaussée-d'Antin, Paris (9^e).
1903. **Lefèvre (Alfred)**, directeur de l'Usine des Goubourgs à Angers (Maine et-Loire).
1897. **Lejeune (Georges)**, directeur des brasseries de l'Atlantique et Malteries Lyonnaises, 32, quai de la Vaize à Lyon (Rhône).
1899. **Le Meur (Henri)**, pharmacien à Pontrioux (Côtes-du-Nord).
1902. **Lemoult**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1901. **Lenfant (L.)**, pharmacien de 1^{re} classe, 35 bis, rue des Chantiers, à Versailles (Seine-et-Oise).
1892. **Lengfeld (Félix)**, 202, Stockton, St, San Francisco (Etats-Unis).
1901. **Lenher (Victor)**, Ph. D., professeur de chimie à l'Université de Wisconsin, à Madison (Wisc.) (U. S. A.).
1893. **Lenoble (E.)**, 36, rue Négrier, à Lille (Nord).
1882. **Lepercq (Gaston)**, 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre (Charles)**, professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1901. **Lerat**, 6, rue Marengo, à Paris.
1890. **Le Royer (Alexandre)**, docteur ès sciences, 19, rue Tœpffer, à Genève (Suisse).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1881. **Léser (Georges)**, 125, rue Vendôme, à Lyon (Rhône).
1875. **Lescour**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1894. **Leteur (F.)**, préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences de l'Université de Paris, à Bourg-la-Reine (Seine).
1902. **Leverato (Vincent)**, 1, Milchstrasse, Freiburg-sur-Breisgau (Allemagne).
1900. **Lévignen (comte de)**, docteur ès sciences, à Houx, par Anhée, Prov. de Namur (Belgique).

Date
de
l'admission.

1905. **Levy**, docteur ès sciences, professeur à l'Ecole nationale des industries agricoles, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, 10, rue Saint-Christophe, à Douai (Nord).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Kharkoff (Russie).
1906. **Lieuter** (Marcel), licencié ès sciences, 9, rue Pavillon à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1895. **Liotard**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1904. **Litterer** (Dr Gustan), Trembacka, n° 4, à Varsovie (Russie).
1903. **Locquette** (Ch.), docteur en pharmacie, à Alais (Gard).
1898. **Loison** (Édouard), ex-préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, pharmacien de 1^{re} classe, à Montoire (Loir-et-Cher).
1905. **Lombard**, ingénieur, directeur général de la Société des produits chimiques de Marseille-l'Estaque, 12, rue de Breteuil, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1899. **Long** (Edouard), 2, rue du Rhône, à Genève (Suisse).
1905. **Loreau**, conseiller général, industriel, à Briare (Loiret).
1905. **Louin**, directeur de la Manufacture des Tabacs de Toulouse (Haute-Garonne).
1884. **Loviton**, chimiste, Stradmann, 16, à Belfort (Territoire de Belfort).
1905. **Lumière** (Auguste), industriel, 20, rue Saint-Victor, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1906. **Lumière** (Louis), industriel, 25, rue Saint-Victor, à Lyon-Monplaisir (Rhône).
1902. **Lussac**, pharmacien, 205 bis, boulevard Raspail, Paris (14^e).
1896. **Machado** (Virgilio) conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial, à Lisbonne (Portugal).
1896. **Machado** (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1901. **Mailhe** (Alphonse), chargé de cours à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
- Maire**, docteur ès-sciences, chef de laboratoire aux usines de la Société électro-métallurgique du sud-est, à Venthon (Savoie).
1897. **Malet**, rue de la Duchesse, à Calais (Pas-de-Calais).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Co, Virginia (États-Unis).
1904. **Mallmann** (René), licencié ès sciences, 92, boulevard Flandrin, Paris (16^e).
1903. **Mamelle** (Henri), maître de conférences de chimie générale à l'École d'agriculture, 48, rue du Four à Paris (6^e).
1906. **Mameli** (Efsio), professeur de chimie générale à l'Université de Cagliari (Sardaigne).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrede, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1906. **Maranne** (Isodore), pharmacien de 1^{re} classe, à Allanche (Cantal).
1906. **Marcelet**, préparateur à l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1907. **Marchand** (Marius), pharmacien de 1^{re} classe, directeur technique de la manufacture française d'objets de pansements, à Villefranche-s-Saône (Rhône).

Date
de
l'admission.

1901. **Marguery** (Félix), professeur à l'École de pharmacie, Nantes (Loire-Inférieure).
1896. **Marie** (Ch.), préparateur à la Faculté des sciences, 98, rue du Cherche-Midi, Paris (6°).
1902. **Martin**, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Grenoble (Isère).
1907. **Martinez** (Alberto Urcelay), apartado, 191, à Mérida (Espagne).
1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1904. **Mather** (Enoch), professeur d'électrothérapie, 80, Park place east, à Détroit (Michigan) (U. S. A.).
1907. **Mather** (Enoch), prof. D. 80, Park Place East Detroit Michigan (États-Unis).
1905. **Mathias** (E.), professeur à la Faculté des sciences, 44, allée Lafayette, à Toulouse (Haute-Garonne).
1904. **Mayer** (Charles), 29, rue de l'Orangerie, à Versailles (Seine-et-Oise).
1905. **Méker** (Georges), ingénieur-chimiste, 63, rue de Colombes, à Asnières (Seine-et-Oise).
1903. **Mentrel** (R.-C.), à la Soudière de la Madeleine, par Varangeville (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Merklen** (François), chimiste, 73, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Mermet** (Achille), professeur au Lycée Charlemagne, chef de laboratoire à l'Ecole centrale des Arts-et-Manufactures, 60, rue de Paris, à Joinville-le-Pont (Seine).
1887. **Meslans** (Maurice), 69, quai de la Baronnie, à Ablon (Seine-et-Oise).
1900. **Merle**, sous-directeur des mines d'Ollin, à Goiznetta, par Hernani (Espagne).
1899. **Mounier** (Louis), chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de l'Université de Lyon (Rhône).
1904. **Meyer** (André), ingénieur chimiste, préparateur de chimie appliquée à l'Institut de chimie de Lille (Nord).
1898. **Meyer** (H.), docteur ès sciences, adjoint au Laboratoire de chimie de l'Université de Prague (Autriche).
1904. **Meyer** (Dr Richard), Herzogl. Techn. Hochschule, à Brunswick (Allemagne).
1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Wilmersdorf b. Berlin Uhlandstrasse, 39 (Allemagne).
1892. **Michel** (Edmond), directeur de la succursale des Mines de Bouxvillers, par Saint-Nicolas-du-Port (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Michel** (Georges), ingénieur des Arts-et-Manufactures, 12, rue Venture, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1906. **Miffonis** (Louis, Fernand, Henri de), ingénieur agronome, 131, O'Connor, St-Ottawa (Canada).
1898. **Miguirditchian**, pharmacien à Brousse (Turquie d'Asie).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Jarville, 33, rue du Montet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Minguin**, professeur adjoint à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1903. **Mirocourt** (Henri), chimiste à la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, 15, avenue des Ponts, à Lyon (Rhône).
1905. **Moll van Charante** (Jacob), docteur en chimie, Haagweg, 85, à Leyde (Hollande).
1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à la faculté de médecine, 7, cours Lieutaud, à Marseille (Hérault).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1888. **Mongin** (Henri), pharmacien, à Nogent-sur-Seine (Aube).
1887. **Monnet**, 179, route de Genas, à Villeurbanne, près Lyon (Rhône).
1902. **Monnier**, directeur du Laboratoire cantonal de chimie agricole, 5, rue de l'Université, à Genève (Suisse).
1906. **Monségur**, pharmacien, 255, rue St-Honoré, Paris (8^e).
1897. **Montaland** (Louis), 25, quai de l'Archevêché, à Lyon (Rhône).
1899. **Moog** (Robert), préparateur à la Faculté de médecine, 67, rue Condorcet, Paris (9^e).
1897. **Morard**, 4, place du Commerce, Paris (15^e).
1904. **Moreau** (Jules), licencié ès sciences, chimiste œnologue, à Belleville-sur-Saône (Rhône).
1898. **Morel** (Albert), 15, rue Chazières (Croix-Rousse), à Lyon (Rhône).
1896. **Morin**, professeur à l'École de médecine de Besançon (Doubs).
1901. **Morin** (abbé L. J.), professeur de sciences au collège Joliette, à Joliette (Canada).
1904. **Moules** (Laurent), pharmacien de 1^{re} classe, 22, allée des Coustons, à Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées).
1901. **Moulin**, pharmacien de 1^{re} classe, à Rive-de-Gier (Loire).
1900. **Moulinier** (G.), pharmacien, Pharmacie du Progrès, 10, rue Victor-Hugo, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1901. **Mounié**, pharmacien, à Antony (Seine), et 1, rue Mariotte, Paris (17^e).
1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).
1887. **Müller** (J.-A.), docteur ès sciences, professeur, 76, rue Michelet, à Mustapha-Alger (Algérie).
1907. **Murat** (Marcel), licencié ès-sciences, pharmacien de 1^{re} classe, 49, rue Raymond, à Toulouse (Haute-Garonne).
1889. **Müller** (Paul), professeur à l'Université, Institut chimique de Nancy, 31, rue Victor-Hugo (Meurthe-et-Moselle).
1906. **Nachbaur** (I. P.), ingénieur chimiste, chez MM. Boutmy et C^o, Usine de Messempré, par Carrigan (Ardennes).
1875. **Naudin**, 35, rue du Sentier, à Bois-Colombes (Seine).
1903. **Nicloux** (Maurice), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, préparateur au Muséum, 107, rue Monge, Paris (5^e).
- Nicolardot**, 95, rue de Vaugirard, Paris (6^e).
1894. **Nietzberg**, usine de Challex (Ain).
1901. **Nicolas** (Emile), professeur de chimie et de physique à l'École vétérinaire de Toulouse (Haute-Garonne).
1903. **Nicoloff** (Stefan), ingénieur chimiste, rue Mihailova, 12, à Roustchoux (Bulgarie).
1906. **Obdulio Fernandez y Rodriguez**, professeur auxiliaire de l'Université centrale (Laboratoire), Montera, 10, à Madrid (Espagne).

Date
de
l'admission.

1901. **Oddo** (Giuseppe), directeur de l'Institut de chimie générale de l'Université de Pavie (Italie).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).
1906. **Osa** (A. S. de), docteur en philosophie, 45, rue de Courcelles, à Paris (8^e).
1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkow (Russie).
1899. **Ouvrard**, sous-chef de laboratoire à la Faculté des sciences, Paris.
1897. **Padova** (Robert), 357, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1900. **Pagès** (Jean), pharmacien de 1^{re} classe, ex-préparateur de chimie minérale, minéralogie et hydrologie, à Magalas (Hérault).
1905. **Pagès** (Georges), ingénieur agronome, maître de conférences de chimie à l'Ecole nationale d'agriculture de Montpellier (Hérault).
1906. **Pailheret**, professeur à l'Ecole Nationale des industries agricoles, à Douai (Nord).
1904. **Paillée** (Raphaël), pharmacien chimiste de 1^{re} classe, à Arthon-en-Retz (Loire-Inférieure).
1887. **Palmer** (J.), Charpless Dyewood and Co., Chester. da. (U. S. A.).
1899. **Parrain**, pharmacien de 1^{re} classe, 12, place Saint-Nicolas, Le Mans (Sarthe).
1902. **Patrice** (Paul), pharmacien du Parc, à Vichy (Allier).
1899. **Patron Correa** (Fernando), pharmacien, professeur de chimie, à Merida, Yucatan (Mexique).
1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
1905. **Paulmyer** (Louis), chimiste à l'usine Fournier, 46, rue d'Anvers, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1898. **Pelabon** (H.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, 28, rue Lens, à Lille (Nord).
1902. **Pelet** (Dr), professeur à l'Université, 19, rue de la Solitude, à Lausanne (Suisse).
1901. **Pelletier** (Michel), chimiste, rue Sainte-Catherine, à Lyon (Rhône).
1900. **Perdrix** (Léon), professeur de chimie générale à la Faculté des sciences, 6, rue des Minimes, à Marseille (Bouche-du-Rhône).
1901. **Pereira** (Alfredo), pharmacien en chef de l'Hôpital des aliénés du *Conde Ferreira*, Rua do Almada, 289-291, à Porto (Portugal).
1902. **Périno** (Albert), chimiste diplômé de la Faculté des sciences de Bordeaux, 7, rue de l'Hôtel-des-Postes, à Nice (Alpes-Maritimes).
1906. **Pereira Barboza** (Antonio), pharmacien chimiste, chef intérimaire des travaux chimiques au Laboratoire de l'Université de Coïmbre (Portugal).
1902. **Perret**, préparateur à la Faculté de médecine, 7, rue Guy-de-la-Brosse, Paris (5^e).
1893. **Perrier** (Gustave), Maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1902. **Perrin** (Félix), chimiste, 7, rue Sala, à Lyon (Rhône).
1903. **Pieraerts** (Joseph), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1906. **Pichon** (Paul), pharmacien, 8, rue d'Assas, à Saint-Omer (Pas-de-Calais).

Date
de
l'admission.

1890. **Pictet** (Amé), professeur à l'Université, 13, rue Bellot, à Genève (Suisse).
1898. **Pierron** (Paul), chef des Travaux à l'École de chimie de l'Université, 1, rue d'Algérie, à Lyon (Rhône).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
1905. **Pintza** (Alexandre), docteur ès sciences, à Constantinople (Turquie).
1896. **Platt** (Charles), professeur de chimie et de toxicologie au Collège médical Hahnemann, à Philadelphie (États-Unis).
1902. **Poissonnier** (Gamel), pharmacien, à Aigurande (Indre).
1898. **Poll** (Théodore), pharmacien de 1^{re} classe, 15, cours Napoléon, à Ajaccio (Corse).
1900. **Ponthieu** (Georges), chimiste, 577, Macomb Street, à Détroit, Michigan (U. S. A.).
1894. **Porcher**, professeur de physique et de chimie à l'École vétérinaire de Lyon (Rhône).
1894. **Ponsot** (A.), chargé de cours à la Faculté des sciences, Institut de physique, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, à Lille (Nord).
1903. **Posternak** (Dr), 53, Schweizergasse, à Bâle (Suisse).
1902. **Pottevin** (Henri), directeur du Service d'hygiène, au Havre (Seine-Inférieure).
1891. **Potylitzine**, professeur à l'Institut agronomique et forestière, Novo Alexandria, gouvernement Lublin (Russie).
1906. **Pouget** (J.), chargé de cours de chimie agricole à l'École supérieure des sciences d'Alger (Algérie).
1907. **Pouilh** (Jules), pharmacien, 12, rue Flatters (5^e).
1898. **Pouret** (Charles), à Anneville-sur-Mer, par Grouville (Manche).
1902. **Pozzi-Escot**, Profesor, Ingeniero Quimico, Ministerio de Fomento, Lima, Pérou (Amérique du Sud), via New-York Panama.
1906. **Prévot** (J.), licencié ès sciences, tanneur, 16, rue de Belzunce, Paris (10^e).
1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
1904. **Prévost** (Baron), 17, rue Alphonse-de-Neuville, Paris, et château de la Croix-de-Bontar, Besse-sur-Issole (Var).
1895. **Pury** (Hermann de), au laboratoire de Montreux (société anonyme) (Suisse).
1886. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 22, rue Saint-Michel, au Havre (Seine-Inférieure).
1905. **Quéron** (Louis), pharmacien, 42, rue Porte-Chartrain, à Blois (Loir-et-Cher).
1907. **Quilichini** (Th.), pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, à coldarello (Corse),
1902. **Rabaut** (Pierre-Charles), chimiste, 116, quai de Tounis, à Toulouse (Haute-Garonne).
1902. **Rabischong** (J.), pharmacien de 1^{re} classe, 13, rue Gambetta, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1906. **Raquet** (Désiré Alphonse), maître de conférences à la Faculté libre, 11, rue de Toul, à Lille (Nord).
1877. **Raynaud** (Hipp.), chimiste, 5, rue des Fêtes, Paris (19^e).

Date
de
l'admission.

1906. **Raynaud** (A.), lauréat et interne des hôpitaux, pharmacien, villa Raynaud, à Biarritz (Basses-Pyrénées).
1905. **Raynaud**, préparateur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1897. **Rebière**, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques (maison Comar), Paris (5°).
1884. **Recoura**, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble (Isère).
1905. **Reder** (Gaston), chimiste, à Saint-Menet, par Saint-Marcel, Villa Bonnat (Bouches-du-Rhône).
1905. **Renié** (Jean), ingénieur chimiste, à Notre-Dame-de-Briançon (Savoie).
1900. **Reuter** (Louis-Henry), docteur ès sciences, 215, South 13 th. Street Omaha, Neb. (U. S. A.).
1878. **Reverdin** (Fr.), 44, avenue gare des Eaux vives (Suisse).
1897. **Reynès**, 86, rue Breteuil, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Rey Pailhade** (de), 18, rue St-Jacques, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Reychler** (Dr Albert), professeur honoraire de l'Université de Bruxelles, Saint-Nicolas (Waas) (Belgique).
1903. **Reyes** (Dr François, B.), 54, rue Saint-Placide, Paris (6°).
1883. **Ricciardi** (Leonardo), preside del R. Istituto nautico, à Naples (Italie).
1878. **Richard** (J.-Auguste), directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1898. **Richaud**, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry (Seine).
1897. **Riche** (Ch.), usine de Caséine, à Taillebourg (Charente-Inférieure).
1892. **Riché**, à Lisors, par Lyons-la-Forêt (Eure).
1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie agricole à l'Université d'Helsinki (Finlande).
1902. **Rising** (Willard), professeur à l'Université de Berkeley, California (U. S. A.).
1893. **Rivals** (Paul), maître de conférences à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1901. **Rivet** (A. N.), docteur en médecine, professeur à l'Université de Laval, 418, avenue Rachel, à Montréal (Canada).
1901. **Riviér** (Henri), professeur de chimie, 24, rue des Beaux-Arts, à Neuchâtel (Suisse).
1905. **Robert** (Joseph), pharmacien de 1^{re} classe, licencié ès sciences, pharmacie Marchal, Casilla, 117, à Ponta Arenas de Magallanes (Chili).
1903. **Robert** (L.), chimiste de la maison Richardson et C^{ie}, 41, Walton street, à Leicesters (Angleterre).
1903. **Robyn**, à l'Institut de chimie de Lille (Nord).
1900. **Roberto-Lepetit** (D^r), à Suze (Italie).
1897. **Roca**, ingénieur civil à Castelnaudary (Aude).
1896. **Rocha** (Joao), préparateur de chimie à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 1, quai de la Pêcherie, à Lyon, (Rhône).
1904. **Rocherolles** (Jacques), 10, rue d'Athènes, Paris (9°).
1882. **Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 2, rue Armand-Carrel, Paris (12°).
1903. **Rodié** (Joseph), ingénieur chimiste, maison Lautier fils, à Grasse (Alpes-Maritimes).

Date
de
l'admission.

1906. **Redillon** (Georges), pharmacien chimiste, à Persac (Vienne).
1904. **Roderer**, D^r ès-sciences, ingénieur chimiste, Saline de Saint-Nicolas-de-Port (Meurthe-et-Moselle).
1907. **Roger**, pharmacien de 1^{re} classe, place Louis XII, à Blois (Loir-et-Cher).
1888. **Regier**, pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris (8^e).
1901. **Rogow** (M.), chimiste diplômé de la Faculté de Saint-Petersbourg. Georgenstrasse, 35, à Munich (Allemagne).
1883. **Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n^o 230, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).
1903. **Romano** (J.), pharmacien 1^{re} classe, rue Daher, Le Caire (Égypte).
1894. **Romburgh** (D^r P. van), professeur à l'Université d'Utrecht (Hollande).
1905. **Roos** (Lucien), directeur de la Station œnologique de Montpellier (Hérault).
1885. **Rosenstiehl** (Aug.), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
1903. **Roth** (René), Dispensing Chemist, pharmacie L. Décheneaux, 23, rue d'Antibes, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1905. **Rouquet** (Henry), pharmacien chimiste, boulevard de la République, à Agen (Lot-et-Garonne).
1905. **Rouquette**, pharmacien de l'hospice Sainte-Marguerite, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1900. **Roure** (Louis), fabricant de matières premières pour la parfumerie, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1904. **Roux** (Eugène), assistant au Muséum, 16, Chaussée de l'Étang, à Saint-Mandé (Seine).
1903. **Ronyat**, pharmacien, à Montluçon (Allier).
1889. **Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1897. **Roy** (L.), Kantst, 122, Gartenhauss, Charlottenburg (Allemagne).
1902. **Sabaneff**, professeur à l'Université de Moscou (Russie).
1904. **Salgado** (José Pereira), chef des travaux pratiques aux Laboratoires de chimie de l'Ecole polytechnique de Porto (Portugal).
1902. **Salgués**, ingénieur des arts et manufactures, 23, rue Saint-Etienne, à Toulouse (Haute-Garonne).
1902. **Sanson**, 87, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).
1903. **Santos** (José Antonio dos), chimiste au Laboratoire d'Hygiène, rue de Lavanjal, à Porto (Portugal).
1905. **Saporta** (Comte de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1905. **Sariac** (René de), pharmacien, à Mazamet (Tarn).
1903. **Sassu** (Matei), ingénieur chimiste, rue Basile-Sassu, à Braïla (Roumanie).
1901. **Satie** (Conrad), chef du laboratoire de la maison Jeancard et Gazan, villa Saint-Amans, route de Grasse à Cannes (Alpes-Maritimes).

Date
de
l'admission.

1905. **Saugon** (Louis), 45, rue de la République, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1903. **Sauvage** (Roger), professeur à l'École de médecine et de pharmacie, 8, rue du Jardin-des-Plantes, à Poitiers (Vienne).
1904. **Savé** (Marcel), pharmacien de 1^{re} classe, à Bonneval (Eure-et-Loir).
1906. **Scharwin** (Dr W.), ingénieur. Privat docent à l'École supérieure impériale technique, à Moscou (Russie).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1865. **Schneider** (Théodore), route de Rocourt, à Coincy (Aisne).
1877. **Schön** (Camille), chimiste, Wesserling (Alsace).
1880. **Schulten** (de), à la bibliothèque de l'Université d'Helsingfors (Finlande).
1899. **Seabra** (Armando de), agronome et directeur du Laboratoire de chimie de l'Inspection des vins et des huiles, Rua 2, Campolide de Cima, à Lisbonne (Portugal).
1896. **Seiça** (Vicente Jose de), professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Coimbra (Portugal).
1896. **Seigneuret** (Louis), licencié ès sciences, à Tournus (Saône-et-Loire).
1904. **Seisson** (Louis), place Sadi-Carnot, 2, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1905. **Semichon**, ingénieur agronome, directeur de la Station agricole de Narbonne (Aude).
1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, à Toulouse (Haute-Garonne).
1905. **Sestini** (Quirino), professeur à l'Université de Cuneo (Italie).
1890. **Severin** (Dr Emile), professeur au Lycée Internat, 7, St. Aebinetz, à Jassy (Roumanie).
1892. **Seyewetz** (A), chef des Travaux à l'École de Chimie industrielle de Lyon (Rhône).
1884. **Silva** (Antonio Joaquim Ferreira da), professeur à l'École polytechnique de Porto, Laboratoire municipal, rua de Lavaujal, 41 (Portugal).
1896. **Silva** (Luiz Rebello da), professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne (Portugal).
1896. **Silva** (Wenceslau da), au Laboratoire de l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1902. **Sireygeol**, 47, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Sisley** (Paul), chimiste-coloriste à l'usine Renard-Villet et Bunand, 58, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1897. **Smith** (F. Ware), Provo City, Utah, (U. S. A.).
1865. **Sørensen** (S. P. S.), chef du service de chimie biologique au Laboratoire de Carlsberg, Carlsbergvej, 10, à Copenhague Valby (Danemark).
1890. **Soisbault**, pharmacien de 1^{re} classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).
1904. **Solonina**, professeur à l'École d'Artillerie Saratowskaja, 5, 11, qu. 41, Saint-Petersbourg (Russie).
1895. **Sousa Gomes** (Dr), professeur de chimie à l'Université de Coimbra (Portugal).
1883. **Spring** (Walther), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).

Date
de
l'admission.

1904. **Spurge** (Edmond C.), à Mitcham Essex (Angleterre).
1904. **Stacheling**, préparateur à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Stalars** (Lucien), ingénieur chimiste, 100, rue Jacquemars-Grelée, à Lille (Nord).
1901. **Steche** (Albert), docteur ès philosophie, maison Helme et C^{ie}, Schreiber-Strasse, à Leipzig (Allemagne).
1896. **Steiner** (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et C^{ie}, à Bâle (Suisse).
1906. **Sterba** (Jean), assistant de chimie à l'Université Tchèque, Vinohrady Prichmagerova, Prague (Autriche).
1905. **Stillman** (Thomas B.), professeur de chimie à l'Institut technique Stevens, à Hoboken, New-Jersey (U. S. A.).
1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Washington (D. C.) (États-Unis).
1887. **Storck** (Fritz), chimiste, Wartburgstrasse, 2, à Dresde (Allemagne).
1905. Succursale de la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Neuville-sur-Saône (Rhône).
1902. **Surre**, directeur du Laboratoire municipal, 17, rue de Rémusat, à Toulouse (Haute-Garonne).
1903. **Taboury** (Félix), préparateur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, 80, boulevard Gambetta, à Nice (Alpes-Maritimes).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1897. **Tailleur** (Paul), ancien professeur à l'École de médecine de Besançon, 37, Grande-Rue, à Fontainebleau (Seine-et-Marne).
1905. **Taponnier** (Edmond), docteur ès sciences, chef de fabrication de la Società Italiana di Elettrochimica, à Bussi (Italie).
1901. **Tarbouriech**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier (Hérault).
1897. **Teploff** (N.), colonel du Génie impérial russe, 15, rue Wladimirskaia, à Saint-Petersbourg (Russie).
1906. **Ter Meulen**, professeur de chimie à la « Technische Hogeschool », à Delft (Hollande).
1898. **Téttry** (Léon-Alexandre), docteur chimiste, 7, rue Jeanne-d'Arc, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1901. **Theulier** (Eugène), ingénieur à Ouaco (Nouvelle-Calédonie).
1904. **Thevenaz** (Dr William), care of Read Holliday and Sons, Huddersfield Yorkshire (Angleterre).
1902. **Thierry** (Maurice de), professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg, directeur de l'Institut de Chimie n° 2, 15, boulevard de Pérolles, à Fribourg (Suisse).
1895. **Thomas** (Victor), maître de conférences à la Faculté des sciences, 11, boulevard de Gergovie, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1904. **Thomas** (Paul), ingénieur chimiste, 7, rue de l'Amelier, à Avignon (Vaucluse).
1905. **Thomas** (Sully), directeur du Laboratoire municipal, 33, rue de Lampèze, à Nîmes (Gard).

Date
de
admission.

1891. **Timofejew** (Dr Wladimir), professeur à l'Institut polytechnique de Kiew (Russie).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre** (Pierre), ingénieur, 23, rue Saint-Nicolas, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1905. **Trimbach**, actien Gesellschaft für Amlin Fabrikation, Berlin, S. O, 36 (Allemagne).
1895. **Urbain** (G.), docteur ès sciences chargé de cours à la Faculté des sciences de Paris, 49, grande Rue à Bourg-la-Reine (Seine).
1904. **Urbain** (Edouard), ingénieur chimiste, à l'Estaque, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1899. **Ureelay** (Alberto), pharmacien de 1^{re} classe, à Merida, Yucatan (Mexique).
1894. **Vaillant** (Victor), 87, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).
1901. **Vallée**, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1895. **Van de Velde** (A.), professeur de chimie générale à l'Institut supérieure des fermentations et à l'Ecole professionnell de l'alimentation, directeur du Laboratoire de la ville, 24, rue du Chantier, à Gand (Belgique).
1907. **Van Engelen**, professeur à l'Université, directeur de l'Ecole de Pharmacie, 67, rue Berckmans, à Bruxelles (Belgique).
1906. **Velpry** (A.), 14, rue Saint-Thomas, à Reims (Marne).
1860. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Vézes** (Maurice), professeur de chimie minérale à l'Université, 31, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Vielle**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax (Landes).
1906. **Vignon** (Georges), chef des Travaux de chimie industrielle à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1906. **Vigouroux**, professeur de chimie industrielle à la Faculté des sciences de Bordeaux (Gironde).
1903. **Villanova** (Guelfuccio), pharmacien de 1^{re} classe, chimiste diplômé de l'Institut Pasteur, 1, boulevard de La Tour, à Monte-Carlo (Monaco).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1907. **Villedieu**, 14, rue de Lunain, Paris.
1902. **Vincent**, ingénieur agronome, directeur de la Station œnologique de la Haute-Garonne, 17, rue de Rémusat, à Toulouse (Haute-Garonne).
1889. **Virolleaud**, ingénieur, 30, rue Pagès, à Suresnes (Seine).
1905. **Vitoria** (Eduardo, S. J.), docteur ès sciences. Laboratoire de chimie de Tortosa (province de Taragon), Espagne.
1898. **Vittenet** (Henri), docteur ès sciences physiques, 114, rue de Créqui, à Lyon (Rhône).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1805. **Vizern et Guillot**, pharmaciens chimistes, 39, rue Vacon, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1903. **Voituriez**, 135, rue Jacquemars-Gielée, à Lille (Nord).

- Date
de
l'admission.
- 1903. **Vournases**, professeur de chimie appliquée à l'École Polytechnique, membre du Conseil d'Hygiène, 3, rue Kecropos, à Athènes (Grèce).
 - 1901. **Wahl**, maître de conférences à l'Institut de chimie, 103, rue Barthélemy Delespaul, à Lille (Nord).
 - 1897. **Waydelick**, 43, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 - 1905. **Weimann** (Charles), docteur ès sciences, à Borgosesia par Novare (Italie).
 - 1894. **Welt** (M^{lle} Ida), 814, Lexington Ave, New-York, City (U. S. A.).
 - 1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
 - 1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Winnaa, Govv. Godol (Sibérie).
 - 1895. **Westerbaan Muurling** (F.), in vertrokken naar Zoutmanstrasse gravenhage's, à La Haye (Hollande).
 - 1898. **Wheeler** (Edward), 79, Chapel St. Albany, New-York (U. S. A.).
 - 1896. **Whitney** (D^r W. R.), Mass. Institute of technology, Alphas, New-York (États-Unis).
 - 1905. **Wilhelm** (Georges), chimiste, 5, boulevard Homieu, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 - 1905. **Willstaetter** (Richard), professeur de chimie à l'Université, 40, Brienerstrasse, à Munich (Bavière).
 - 1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 68, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
 - 1905. **Wintrebert** (l'abbé L.), directeur au Séminaire de Philosophie, à Issy-les-Moulineaux (Seine).
 - 1906. **Wuyts** (H.), agrégé à l'Université libre, 65, rue de Gravelines, à Bruxelles (Belgique).
 - 1883. **Zabondski** (Grégoire G.), général major, professeur à l'Académie d'artillerie, à Saint-Petersbourg (Russie).
 - 1886. **Zaleostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
 - 1901. **Zamanos** (D^r Demetrius), 9, rue Nicolas-Charlet, Paris (15^e).
 - 1903. **Zelinaky** (Nicolas), professeur à l'Université de Moscou (Russie).

MM. les Membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.

RAPPORT

DE LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de :

MM. MEUNIER, MOUREU ET FREUNDLER, rapporteur

SUR LES COMPTES DE L'ANNÉE 1906

MESSIEURS,

Nous avons l'honneur de vous présenter les comptes de l'année 1906; ces comptes ont été établis par M. Petit, notre Trésorier, dont les soins continuent à contribuer à la prospérité de nos finances, et auquel nous vous proposons de voter de sincères remerciements.

Le boni de l'exercice de 1906 est, comme vous pouvez en juger, considérablement plus élevé que celui de 1905 (2,723 fr. 73 au lieu de 893 fr). Cet excédent provient, d'une part, de l'accroissement sensible du nombre des membres de la Société (26,716 fr. au lieu de 25,383 fr. 40 perçus en 1905), et d'autre part d'une diminution assez sensible des frais de publication du *Bulletin*, un peu moins volumineux cette année que l'année dernière; en outre, deux nouvelles souscriptions industrielles ont été effectuées (M. Paul Mallet et la Société des huiles minérales de Colombes).

Sur ce boni, une somme de 600 fr. provenant de souscriptions perpétuelles a dû être placée en rentes inaliénables. Quant au reliquat, nous vous proposons de le conserver provisoirement, de façon à amortir en cas de besoin les dépenses nécessitées par la célébration du Cinquantenaire de la Société.

Le Rapporteur,

P. FREUNDLER.

COMPTES DE L'EXERCICE 1906

Recettes ordinaires.

Cotisations perçues en 1906.....	fr. 26 716 ,
Arrérages de rentes sur l'État.....	1 700 ,
Intérêts des obligations de chemins de fer.....	8 762 50
Annonces.....	1 200 ,

Compte Masson et C^{ie} :

217 abonnements Paris à 30/27.....	5 859 ,
32 — Départements à 32/29.....	928 ,
130 — Étranger à 33/30.....	3 870 ,
Vente de 4 tables 1 ^{re} série à 20/15.....	60 ,
— 6 — 2 ^e — 30/24.....	144 ,
— 9 — 3 ^e — 30/24.....	216 ,
— 5 années diverses à 30/27.....	135 ,
192 numéros divers = 8 abonnements 30/27..	216 ,
— 2 conférences 1887 à 1902 à 10/8.....	16 ,
— 1 — 1893 à 1900 à 5/4.....	4 ,

Recettes extraordinaires.

Prélèvement sur le montant de la première souscription industrielle pour la publication des extraits de chimie industrielle.....	2 000 ,
Don Herran.....	500 ,
Souscription perpétuelle Bordas.....	200 ,
— — Charon (2 ^e versement).....	200 ,
Souscription industrielle Paul Mallet.....	200 ,
— — Société huiles minérales de Colombes.....	200 ,
Prix Pillet.....	100 ,
— Chambre syndicale de la Parfumerie.....	250 ,
Remboursement d'une obligation P.-L.-M.....	491 70
Excédent des recettes de 1905.....	1 393 09

TOTAL des recettes..... 55 561 32

Dépenses ordinaires.

	fr.	c.
Honoraires du secrétaire général.....	4 500	»
Appointements de l'agent.....	1 200	»
— du bibliothécaire.....	500	»
Loyer de la salle des séances.....	600	»
Location supplémentaire de salles en 1906.....	180	»
Excédent de dépenses du Banquet.....	182	40
Gratification à l'agent.....	100	»
— au concierge.....	50	»
— aux garçons de l'Ecole de Pharmacie (1905 et 1906).....	30	»
Etrennes au facteur.....	10	»

Remboursement d'affranchissement et frais divers :

A M. Béhal.. ..	295	»
A M. Sandoz :		
Convocations, frais de recouvrement et dépenses diverses.....	726	20
A M. Petit : Frais divers.....	65	75
Jetons aux collaborateurs	340	»
— remboursés.....	13	»
Rédaction du <i>Bulletin</i>	9 530	
Payé à M. Freundler (Table décennale).....	300	»
Payé à M. Marquis (Table annuelle 1905).....	1 945	»
Abonnements aux journaux pour les rédacteurs.. .	412	35
— <i>Deutsche Chemische Gesellschaft</i> ...	85	
Conférences.....	546	50
Prix Nicolas Leblanc.....	500	»

Factures :

Vialfont. (Reliures pour la Bibliothèque)...	344	»
Millot et Antoine.....	665	15
Hermann.....	182	20
Gravures et médailles.....	8	»

A reporter..... 23 310 55

fr. c.
Report..... 23 310 55

Compte Masson et C^{ie} :

La Société chimique a publié, en 1906, 201 feuilles
ainsi réparties :

	feuilles.
Mémoires.....	83
Travaux étrangers.....	90
Liste des membres.....	3
Rapport du Comité international des poids atomiques.....	1/2
Rapport de la Commission des finances.....	1/2
Conférence Pictet.....	1 1/2
— Boudouard.....	1 1/4
— Maquenne.....	1
Notice sur Beilstein.....	1/4
Titres et tables de 1905.....	20
Total.....	201 feuilles.

Composition, tirage, corrections, papier et façonnage
des 150 premières feuilles tirées à 1.700 exemplaires
à 121 fr. 10 la feuille..... 17 557 50
51 feuilles supplémentaires à 98 fr. 10..... 5 003 10

Tirages à part des Conférences :

Pictet, 200 exemplaires.....	40 25
Boudouard, 100 exemplaires.....	32 30
Maquenne.....	28 »
Statuts de la Société Chimique à 25 exemplaires.....	6 85
Cliché, papier et façonnage du portrait de Beilstein..	36 10
Composition, tirage, papier et affranchissement de la circulaire de la souscription Grimaux.....	18 20
1 couverture maroquin.....	30 »
Impression, diplôme de la Société.....	27 55
Lettres de convocation.....	5 »
Suppressions dans divers numéros.....	43 70
Composition, papier et tirage de 4 pages d'annonces dans 18 numéros à 26 francs.....	468 »
Reproduction de figures diverses.....	58 55
Distribution et affranchissement du <i>Bulletin</i> et des convocations aux membres.....	2 721 29
A reporter.....	49 620 58

Report fr. 49 620 58
c.

Dépenses extraordinaires.*Exposition de Milan :*

Facture Girard	375 »
— Gauthier-Villars	421 »
— Penniez	12 »

Exposition de Saint-Louis :

Facture Kaleski	120 10
Médaille Perkin	352 15
Coffre-tort pour les archives	250 »
Achat de 1 obligation P.-L.-M. en remplacement	462 30
Prix de Chimie organique	500 »
— Pillet	100 »
— de la Chambre syndicale de la Parfumerie	250 »

Total des dépenses de 1906	52 837 59
Excédent de l'année 1906	2 723 73

TOTAL des dépenses et de l'excédent 55 561 32

Compte matières.**. VOLUMES RESTANT EN DÉPÔT CHEZ M. MASSON.**

Années :	1899.	1900.	1901.	1902.	1903.	1904.	1905.
Il restait ..	134	123	138	93	49	12	57
Gratis ...	»	»	»	»	»	1	»
Vendu ...	»	»	»	»	»	2	3
Il reste ..	134	123	138	93	49	9	54

TABLES.

	1 ^{re} série.	2 ^e série.	3 ^e série.
Il restait	297	781	774
Grati	»	»	»
Vendus	4	6	9
Il reste	293	775	765

CONFÉRENCES.

	1887 à 1888.	1890 à 1891.	1893 à 1900.
Il restait.. .. .	10	14	341
Gratis.....	»	»	»
Vendu.....	1	1	1
Il reste.....	9	13	340

Compte de jetons.

En caisse au 1 ^{er} janvier 1906.. .. .	315
Reçu des membres en 1906.....	816
TOTAL.....	1131
Remis aux membres en 1906.....	890
En caisse au 1 ^{er} janvier 1907.....	241
TOTAL.. .. .	1131

Médailles d'argent Nicolas Leblanc.

Il restait au 1 ^{er} janvier 1906.....	37
Distribué en 1906.....	4
RESTE en caisse.....	33

Portefeuille de la Société.

La Société possède :

388 obligations du chemin de fer de P.-L.-M.

82 — — d'Orléans.

141 — — de l'Est.

1,700 francs de rente 3 0/0.

et en nue propriété :

1,200 francs de rente 3 0/0 (Legs Rigout).

La Société possède en outre :

2 actions Hôtel des Sociétés savantes.

Ces titres sont déposés au Comptoir d'escompte.

Souscriptions industrielles.

Achat de 32 obligations P. L. M.	14 318 40
Reliquat de la première souscription.	131 60
TOTAL de la première souscription. . .	14 450 »
Intérêts des obligations.	216 »
Souscription Paul Mallet.	200 »
— Société Huiles Minérales de Colombes. .	200 »
TOTAL.	15 066 »
à déduire :	
Pour publication d'extraits industriels en 1906.	2 000 »
RELIQUAT.	13 066 »

